ANALYTICA CHIMICA ACTA

INTERNATIONAL JOURNAL DEALING WITH EVERY BRANCH OF ANALYTICAL CHEMISTRY

REVUE INTERNATIONALE CONSACRÉE A TOUS LES DOMAINES DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

INTERNATIONALE ZEITSCHRIFT FÜR ALLE GEBIETE DER ANALYTISCHEN CHEMIE

Editor

PAUL-E. WENGER *(Geneva)*

Assistant Editors

G. CHARLOT, *Paris* - C. DUVAL, *Paris* - F. FEIGL, *Rio de Janeiro*
L. V. FLAMACHE, *Bruxelles* - R. FLATT, *Lausanne* - J. GILLIS, *Gand*
T. P. HILDITCH, *Liverpool* - M. JEAN, *Paris* - C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*
A. OKÁČ, *Brno* - H. A. J. PIETERS, *Geleen* - N. STRAFFORD, *Manchester*
R. VIOLLIER, *Basel* - F. WOKES, *London*

VOL. 1

1947

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

NEW YORK — AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 1, p. 1—445, 1947

Printed in The Netherlands by

MEIJER'S BOEK- EN HANDELSDRUKKERIJ - WORMERVEER

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 1 (1947)

INDEX TO SUBJECTS

Col. = Colorimetric analysis — colorimétrie — colorimetrische Analyse
Gen. = General — généralités — Allgemeines
Gr. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identifications (réactions) — Identifizierungsreaktionen
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pot. = Potentiometric analysis — potentiométrie — potentiometrische Analyse
Sp. = Spectrographic (spectrochemical) analysis — spectrographie — spektrographische (spectrochemische) Analyse
S.Q. = Semi-quantitative analysis — analyse semiquantitative — semiquantitative Analyse
Th. = Theoretical — théorie — Theoretisches
Vol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse

	Col.	Gen.	Gr.	Id.	M.	Pot.	Sp.	S.Q.	Th.	Vol.
Acides et bases									59	
Acids and bases									59	
Acide arsénique				245						
Acide carminique				230						
Acier							377	198, 364		
Al		260	330	218		269				3, 274
Alcaloïdes		50								
Alkaloïde		50								
Alkaloids		50								
Aluminon				221						
Anhydride sulfureux				417						
As							209			
Ba			360[1]							
Be				218						
Blood									153	
Blut									153	
Book reviews					207, 437					
Borax	13									
Brönsted									59	
Bücher					207, 437					
Ca			345[1], 408							
Ce				309						
Cl(ClO_3')			372							314
Co				201, 205						
Cochenille				230						
Colorants oxyazoïques				236						

	Col.	Gen.	Gr.	Id.	M.	Pot.	Sp.	S.Q.	Th.	Vol.
Cr								190, 365		
Cu				421			209			
Eiweiss					249[2]				153	
Electrotitrimétrie		19				23			19	
Fe							209			9
Ga		260		218, 260		278				278
Ge				302						
Gewicht					254					
Globucid	186			178						187
Hématoxyline				235						
In		260		218		278				278
K				326						
Livres (revue)					207, 437					
Métal blanc							209			
Méthyl fluorone				291						
Mn					393[3]			368		
Mo				317, 421				367		
Morine				231						
Murexid				69						
Ni								190, 367		
Oxinates		260								
Oxyacides				243						
Oxyanthraquinones				224						
Oxyphénylfluorone				421						
PARRI (réaction)				390						
Pb							209			
Pénicilline		429			429					
Pesée					254					
Phénylfluorone				302						
Plasma					249					
Poids spécifique					249					
Polyphénols				243						
Procaïne	337									
Protéin					249					
Pyramidon		371	371							
Rare earths				69, 218						
S(SO_2, SO_3'')				417						
Sang									153	
Säuren und Basen									59	
Sb		371	372	291			209			
Sc				69, 218						
Schwefeldioxyd				417						
Seltenen Erden				69, 218						
Sérum					249				153	
Si		33	34							35
Sn							209			

	Col.	Gen.	Gr.	Id.	M.	Pot.	Sp.	S.Q.	Th.	Vol.
Specific gravity					249					
Spectrographie		38								
Sr			355[1]							
Stahl							377	198, 364		
Steel							377	198, 364		
Sulfamide				390						
Sulfamidés				390						
Sulfite				417						
Sulphite				417						
Sulphonamides				390						
Sulphur dioxide				417						
Terres rares				69, 218						
Th				69						
Thermobalance		341								
Thermogravimétrie		341								
Thermowage		341								
Ti				218				369		
Tl				218						
V				317						
W				317						
Weight					254					
Weissmetal							209			
Whitemetal							209			
Y				218						
Zn							209			
Zr				69, 218						

[1] Thermogravimetric analysis — thermogravimétrie — thermogravimetrische Analyse.
[2] Specific gravity measurements — mesure de poids spécifique — spezifische Gewichtsmessungen.
[3] Amperometric titration — dosage ampèrométrique — amperometrische Titrierung.

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 1 (1947)

INDEX TO AUTHORS

Beck, G., Nachweis von Scandium, Seltenen Erden, Zirkonium und Thorium mit Murexid 69
Belcher, R. and Ingram, G., A new spot-test for the detection of sulphites and sulphur-dioxide 417
Bézier, D., Méthode d'analyse qualitative des cations sans séparations systématiques. I. Caractérisations de: arsenic, étain, antimoine, bismuth 113
Brunisholz, G., see Flatt, R.
Charlot, G., Utilité de la définition de Brönsted des acides et des bases en chimie analytique 59
——, Sur quelques réactifs des ions du groupe de l'aluminium 218
——, Recherche du cérium au moyen d'indicateurs d'oxydo-réduction . 309
——, Dosage de petites quantités de chlorate 314
——, Wolff, J. P. et Lacroix, S., Une généralisation de la théorie de Brönsted en chimie analytique 73, 208
Claeys, A. and Gillis, J., Semi-quantitative spot-test analysis of 18/8 Cr-Ni steels 364
——, see Gillis, J.
Delahay, P., Nouvelle méthode de mesure électrotitrimétrique . . 19, 316
Doorselaer, see Van Doorselaer
Ducret, L., Dosage rapide du chrome et du vanadium 135
Duquénois, P., Combinaisons de l'iodure de cadmium avec les bases hétérocycliques azotées. II. Alcaloïdes 50
Duval, C., Semi-micro dosages gravimétrique et volumétrique de la silice 33
——, Sur une stilliréaction du cobalt . . 201
——, Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. I. Généralités . 341
—— et Soye, C., Note sur la stilliréaction du cobalt sous forme d'hexanitritocobaltate (III) de potassium 205
——, see Peltier, S.
Eeckhout, J., see Gillis, J.
Feigl, F. and Raacke, I. D., The masking of reactions of molybdate, wolframate, and vanadate ions by hydrogen peroxide 317
Flatt, R., et Brunisholz, G., Sur le dosage argentométrique de l'anion phosphorique 124
Gillis, J., General review of the present position of quantitative spectrographic analysis 38, 208
——, Claeys, A. et Hoste, J., L'ortho-oxy-phénylfluorone, réactif spécifique soit du molybdène, soit du cuivre 421
—— and Eeckhout, J., Quantitative spectrochemical analysis of steel . 377
——, ——, and Van Doorselaer, M., Quantitative spectrographical analysis of white-metal using spark excitation 209
—— and Hoste, J., Dinitrobenzfuroxane, a reagent with potassium 326
——, —— et Claeys, A., La méthylfluorone, réactif spécifique de l'antimoine 291
——, —— et ——, Un réactif spécifique du germanium: la phénylfluorone . 302
——, see Claeys, A.
Goffart, G., Michel, G. et Pitance, Th., Méthode pratique de dosage ampèrométrique du manganèse . . 393
Goodall, R. R. and Strafford, N., Review of chemical methods for the determination of penicillin 429
Harkness, J. and Whittington, R. B., A hypothesis of equilibrium between the proteins of human blood plasma and serum; and some consequences of this hypothesis . . . 153
—— and ——, On the estimation of serum and plasma protein from specific gravity measurements . . 249
Herbo, Cl., La comparaison des poids par pesée directe 254
Hoste, J., see Gillis, J.
Ingram, G., see Belcher R.
Lacourt, A. et Timmermans, A. M., Contribution au microdosage titri-

métrique de l'iode organique . . . 140
LACROIX, S., Dosage acidimétrique de l'ion aluminium 3
——, Propriétés des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium. Séparation du gallium par extraction par le chloroforme 260
——, see CHARLOT, G.
LAPIÈRE, CH., Le dosage de la procaïne dans les tablettes et les pommades par photométrie 337
——, Le complexe pyramidon-trichlorure d'antimoine 371
——, La réaction de PARRI et les sulfonamides 390
——, see STAINIER, C.
MICHEL, G., see GOFFART, G.
MONNIER, D., RUSCONI, Y., and WENGER, P. E., A colorimetric method of determination of borax 13
——, see WENGER, P. E.
PELTIER, S. et DUVAL, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. II. Dosage du calcium . . . 345
—— et ——, —— III. Dosage du strontium 355
—— et ——, —— IV. Dosage du baryum 360
—— et ——, Étude critique du dosage gravimétrique du calcium en présence de magnésium 408
PITANCE, TH., see GOFFART, G.
RAACKE, I. D., see FEIGL, F.
RUSCONI, Y., see MONNIER, D.
——, see WENGER, P. E.
SOYE, C. see DUVAL, C.
STAINIER, C. et LAPIÈRE, CH., Le Globucid (N.D.). Essais d'identité et dosages 178
STRAFFORD, N., see GOODALL, R.R.
TIMMERMANS, A. M., see LACOURT, A.
TRIBALAT, S., Réduction et dosage des arséniates en présence de catalyseurs, en particulier le rhénium . . 149
VAN DOORSELAER, M., see GILLIS, J.
WENGER, P. E., MONNIER, D., and RUSCONI, Y., Contribution to the study of an inorganic semi-quantitative method of analysis: Analysis of chromium and nickel 190
——, see MONNIER, D.
WHITTINGTON, R. B., see HARKNESS, J.
WILSON, H. N., A new method for the direct precipitation of aluminium in the presence of iron 330
WOLFF, J. P., Acidimétrie dans les solvants organiques 90
——, see CHARLOT, G.

BOOK REVIEWS

C. CHARLOT, *Théorie et Méthode nouvelle d'Analyse qualitative*, 2nd Edition (1946) 207
F. FEIGL, *Qualitative analysis by spot tests. Inorganic and Organic applications*. 3rd English Edition (1946) 437
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Qualitatieve Chemische Analyse*. Second Edition (1947) 438
P. WENGER and R. DUCKERT, *Traité de chimie analytique qualitative minérale* (1946) 437
J. H. YOE and L. A. SARVER, *Organic analytical reagents*. 2nd Edition (1945) 207

BLANK
PAGE

A NOS LECTEURS

Au moment où le premier numéro de notre journal paraît, nous tenons à souhaiter la bienvenue à tous ceux qui voudront bien collaborer à notre oeuvre. Depuis 1944, en effet, un bon nombre de publications de chimie analytique ont cessé d'exister en Europe et il est certain que ce manque de périodiques peut nuire à la production scientifique de notre continent. Il s'agit de remédier le plus rapidement et le mieux possible à cette absence d'informations; c'est dans cet esprit que nous avons fondé les *Analytica Chimica Acta* (*Revue Internationale*) qui acceuilleront tous ceux qui, de loin ou de près, travaillent au progrès de la chimie analytique moderne; lorsqu'on parle de chimie analytique moderne, il est bien évident que les domaines les plus variés la constituent. Le succès de notre périodique repose sur la confiance que les chercheurs nous accorderont en nous adressant leurs mémoires.

Au début de cette publication, permettez-nous de penser que notre espoir sera justifié.

LA RÉDACTION

TO OUR READERS

Now that the first issue of *Analytica Chimica Acta* has come from the press, we should like to speak a word of welcome to those who, in the future, may be assisting us in our work by contributing their papers.

It is a fact to be regretted that since 1944 a good number of publications dealing with analytical chemistry have ceased to exist. This diminution in the number of periodicals in this important field of science cannot be but harmful to scientific endeavour and results on the continent of Europe. It is imperative, therefore, that this lack of reliable and up to date information be remedied as quickly and as completely as possible; and this was, indeed, the consideration we had in mind when we decided to found *Analytica Chimica Acta* (*International Journal*).

All those, whose work is earnestly devoted to the progress of modern analytical chemistry, will be cordially welcomed as contributors to our periodical.

When speaking of modern analytical chemistry, it is plain that the term covers the most widely divergent fields of study. The success of our journal accordingly depends on the confidence which research workers in all branches will place in us by sending us their contributions.

On the appearance of this first issue we wish to express the hope that the confidence which we, on our part, place in the future success of *Analytica Chimica Acta* will be fully justified.

THE EDITORS

ZUM GELEIT

Im Augenblick des Erscheinens der ersten Nummer unserer Zeitschrift, möchten wir alle unsere Arbeitskollegen herzlich willkommen heissen. Seit 1944 haben eine ganze Anzahl von Zeitschriften auf chemisch-analytischem Gebiete in Europa zu bestehen aufgehört und es ist sicher, dass dieser Zeitschriftmangel einen schädlichen Einfluss auf die wissenschaftliche Leistungen unseres Kontinents ausüben könnte. Diesem Mangel muss so bald und so gut wie möglich abgeholfen werden; in diesem Geiste haben wir die *Analytica Chimica Acta, (Internationale Zeitschrift)* gegründet, die alle Diejenigen vereinigen wird, die von ferne oder nah an dem Fortschritt der modernen analytischen Chemie arbeiten; sprechend von den modernen analytischen Chemie ist es wohl deutlich, dass sie aus den verschiedensten Gebiete zusammengesetzt ist.

Der Erfolg unserer Zeitschrift beruht in dem Vertrauen, welches uns von den Untersuchern geschenkt wird, indem sie uns ihre Veröffentlichungen schicken.

Beim Beginn dieser Zeitschrift möchten wir uns erlauben, zu glauben, dass unsere Hoffnung eine rechtfertige sei.

DIE REDAKTION

DOSAGE ACIDIMÉTRIQUE DE L'ION ALUMINIUM

par

S. LACROIX

Laboratoire de chimie analytique (Prof. G. Charlot), École de Physique et de Chimie de Paris (France).

NEUTRALISATION DES SOLUTIONS ACIDES DE CHLORURE D'ALUMINIUM PAR LES BASES FORTES

Lorsqu'on ajoute de la soude à une solution acide d'un sel d'aluminium, on obtient en fonction du p_H une courbe ayant l'aspect de la Figure 1 [1,2,3]. La courbe est établie avec un potentio-p_H-mètre à électrode de verre.

La courbe potentiométrique se compose de trois parties :

1. *La partie située avant le palier de précipitation*

Cette partie devrait avoir la forme pointillée de la Figure 1. Au début, on neutralise en effet l'acide libre de la solution et la courbe correspondante doit présenter une partie verticale au voisinage du point équivalent. Pour une valeur convenable du p_H le produit de solubilités $= |Al^{3+}| \times |OH^-|^3$, étant dépassé, l'hydroxyde précipite et le p_H varie lentement, conformément à la réaction $Al^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Al(OH)_3$.

La courbe expérimentale (Fig. 1, trait plein) est au contraire très arrondie et ne permet pas de situer, même grossièrement, le point de début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Cette anomalie s'explique en considérant que la précipitation de l'hydroxyde est précédée de la formation d'ions tels que $Al(OH)^{++}$ et AlO^+ [1].

2. *Le palier de précipitation*

La pente théorique du palier peut se déduire en tout point de la formule $s = |Al^{3+}| \times |OH^-|^3$. La pente expérimentale est plus forte. Elle indique qu'il disparaît plus d'ions aluminium que ne le laisse prévoir la simple réaction de formation de l'hydroxyde. En fait, il s'établit un équilibre statistique[2] entre les oxhydryles de l'hydroxyde précipité et les anions de la solution. Le phénomène équivaut à la formation de sels basiques[3].

---

[1] W. D. TREADWELL, M. ZÜRCHER, *Helv. Chim. Acta*, 15 (1932) 980. Solutions basiques d'aluminium.

[2] B. P. NICOLSKY ET V. I. PARAMONOVE, *Z. physik. Chem.*, 159 (1932) 47. Dosage potentiométrique. Propriétés colloïdales.

[3] H. T. S. BRITTON, *J. Chem. Soc.*, (1925) 2110-2120. Dosage potentiométrique.

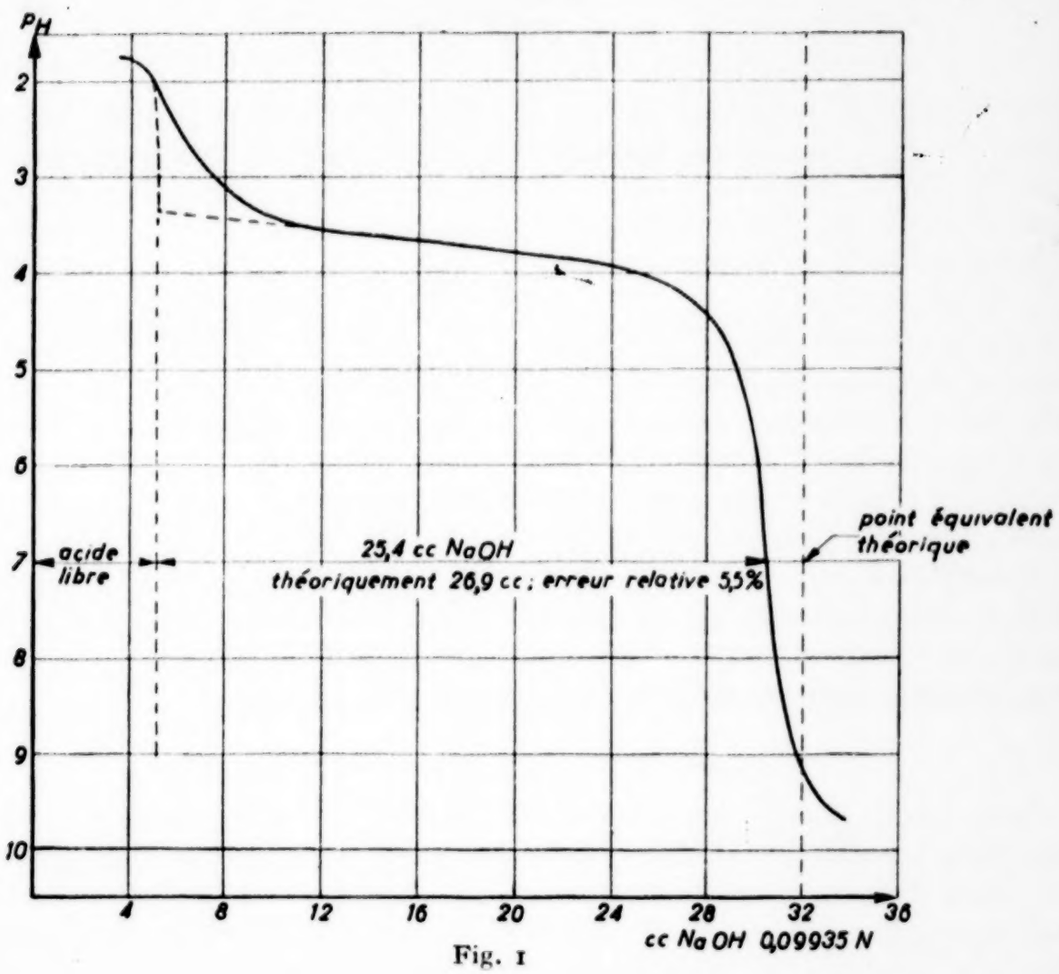


Fig. 1

3. *La fin de précipitation*

La formation de sels basiques gêne la fin du dosage. Le point équivalent expérimental (point d'inflexion de la courbe) est situé bien avant que la quantité théorique de soude n'ait été ajoutée [1, 2, 3]. L'erreur résultante dépend des anions adsorbés : elle est plus importante pour les ions polyvalents comme les ions sulfuriques : elle diminue quand on dilue la solution [3].

En dépassant suffisamment le point équivalent, l'excès d'ions oxhydryle fait évoluer le précipité. Pratiquement, il suffit d'aller jusqu'au p_H 10 pour avoir quantitativement l'hydroxyde d'aluminium [2]. (La fin du dosage est aussi perturbée par les ions chlorhydriques qui complexent de plus en plus l'aluminium restant).

DOSAGES ACIDIMÉTRIQUES DES IONS ALUMINIUM (MÉTHODES UTILISANT DEUX INDICATEURS)

Les méthodes acidimétriquesgénéralement employées effectuent la neutralisation en présence de deux indicateurs virant au début et à la fin de la précipitation de l'hydroxyde [4–21].

Comme pratiquement l'intervalle entre les deux points d'inflexion n'indique

pas la teneur exacte en aluminium, les auteurs choisissent des indicateurs dont l'intervalle de virage correspond sensiblement à l'aluminium présent [4–21]. Cette méthode donne des résultats qui ne sont ni précis ni fidèles. Les couples d'indicateurs utilisés, quoique très variés, ne s'éloignent pas sensiblement du couple type : Hélianthine-phtaléine du phénol. L'usage de teintes étalons ou d'échelles de teintes permet d'augmenter la précision.

Dans les conditions optima d'un dosage en série, ces méthodes donnent des résultats à 1 % près.

DOSAGES ACIDIMÉTRIQUES UTILISANT LES COMPLEXES

De nombreux auteurs ont décrit des dosages de l'ion aluminium en utilisant des complexes. Aucun de ces dosages ne semble précis [22–41].

---

[4] BOGOLENOV, *Legkie métallui*, 4 (1936) 22, (acide rosolique 6,9 - 8,0, acide p-azobenzylaniline benzène sulfonique 1,9 - 3,3).

[5] H. L. DAVIS, *J. Phys. Chem.*, 36 (1932) 1449, (bleu de thymol 1,2 - 2,8 et 8,0 - 9,6).

[6] K. KOMAREK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun*, 11 (1939) 189, (phénolphtaleine 8,0 9,8: bleu de bromophénol 3,0 - 4,6).

[7] I. M. KOLTHOFF AND FURMAN, *Die Massanalyse*, 11 (1931) 185, *Volumetric analysis*, 11 (1929) 176., (phénolphtaléine 8,0 - 9,8).

[8] I. M. KOLTHOFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 112 (1920) 186, (phenolphtaléine 8,0 - 9,8, désorption des sulfates adsorbés).

[9] ERLENMEYER ET LÖWENSTEIN, *J. prakt. Chem.*, B 1 (1860) 254, (phénolphtaléine 8,0 - 9,8: désorption des sulfates adsorbés).

[10] J. CLARINS ET J. LACROIX, *Bull. soc. chim.*, (1932) 668. (Hélianthine 3,1 - 4,4, rouge de méthyle 4,2 - 6,2).

[11] C. BORDINI, *Ann. chim. applicata*, 32 (1942) 294, (bleu de thymol 1,2 - 2,8; rouge de méthyle 4,2 - 6,2).

[12] G. BIRSTEIN ET J. KRONMAN, *Przemysl Chem.*, 18 (1934) 317, (bleu de bromothymol 6,0-7,6).

[13] A. E. MARTIN, *J. Soc. chem. Ind.*, 56 (1937) 179, (indicateurs à p_H 3,7 et 6,0).

[14] MOODY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 46 (1905) 423 et 52 (1907) 286.

[15] J. BELLUCI ET F. LUCCHESI, *Gazz. chim. Ital.*, 49 (1917) 216. (Hélianthine 3,1-4,4).

[16] G. KALBROD, *Paper Trade Journ.*, 21 (1931) 92. (Benzène aniline 1,9-3,3 ou motteyellow 2,6-4,2).

[17] BAYER, *Z. anal. Chem.*, 24 (1885) 542. (Tropéoline 00, 1,3 - 3,0, tournesol 7).

[18] M. N. SKVORTZOV, *Trans. Butlerow Inst. chem. techn. Kazan*, (1934) 156, (vert malachite 10).

[19] SABALITSCHKA UND REICHEL, *Arch. der pharm.*, 263 (1925) 193, (alizarine S et anthocyanide).

[20] GYZANDER, *Chem. News*, 84 (1901) 296, (méthylorange 3,1 - 4,4).

[21] LUNGE UND KELER, *Angew. Chem.*, 7 (1894) 670, (méthylorange 3,1 - 4,4).

[22] A. K. BABKO, *Zavodokaya lab.*, 8-4 (1935) 891, (complexes oxaliques. Dosage iodométrique).

[23] A. K. BABKO, *Sbornik Nauch Issladovatel Rabot Kiev Ind. Inst.*, 4 (1937) 283., (complexes oxaliques, Dosage iodométrique).

[24] F. L. HAHN UND HARTLEB, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 226, (complexes oxaliques. Dosage acidimétrique).

[25] M. Y. BAKHMUTOVA, *Legkie métally*, 3 (1934). no 9-37., (complexes oxaliques. Dosage acidimétrique).

[26] F. FEIGL UND G. KRAUSS, *Ber.*, 58 (1925) 398, (complexes oxaliques. Dosage iodométrique).

[27] L. A. CONGDON AND J. CARTER, *J. chem. News*, 98 (1924) 128, (complexes fluorés. Dosage acidimétrique).

[28] T. J. I. CRAIG, *J. Soc. chem. Ind.*, 30 (1911) 184, (complexes fluorés. Acidité libre).

DOSAGE ACIDIMÉTRIQUE PROPOSÉ

a. DOSAGE ACIDIMÉTRIQUE DE L'ION ALUMINIUM

1. *Principe du dosage*

On dose successivement l'acidité libre et l'acidité totale (acidité libre et aluminium) de la solution.

a. Dosage de l'acidité libre

Lorsqu'on ajoute dans une liqueur acide d'ions aluminium des ions oxaliques, il se forme des complexes [22-26]. La formation du complexe diminue la concen-

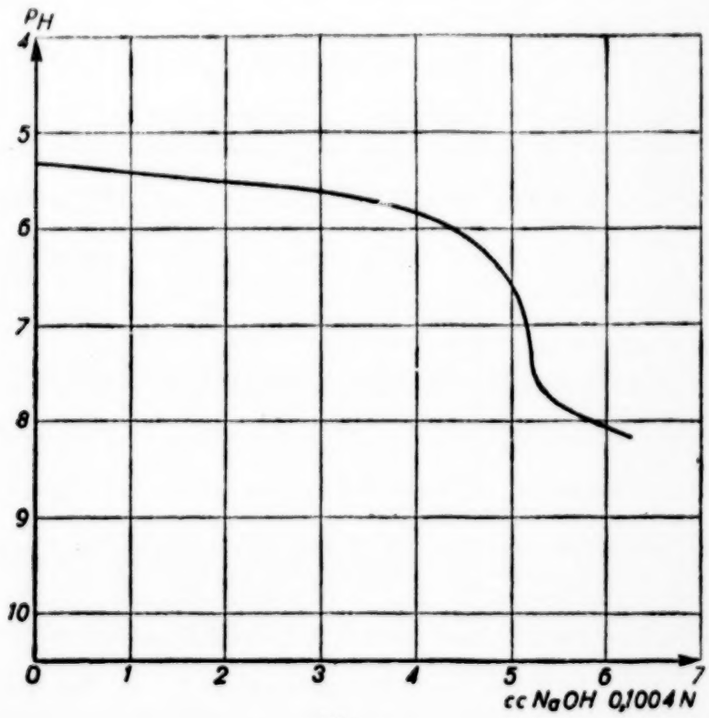


Fig. 2

tration des ions aluminium libres dans la solution. En conséquence, le p_H de début de précipitation régi par la relation $s = |Al^{3+}| \times |OH^-|^3 = 10^{-33,5}$ augmente. La courbe de neutralisation (Figure 2) présente une variation de p_H suffisamment

[29] SCHMATALLA., *Ber.*, 38 (190) 4; *Chem. News*, 91 (1905) 236-2373, (complexes fluorés. Dosage acidimétrique).
[30] W. W. SCOTT., *Ind. Eng. Chem.*, 7 (1915) 1059, (complexes fluorés. Dosage acidimétrique).
[31] V. A. TCHERNOV ET N. S. NEKRASSOV, *Betriebslab.*, 10 (1941) 375, (complexes fluorés Dosage acidimétrique).
[32] SNYDER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 37, (complexes fluorés et tartriques. Dosage acidimétrique).
[33] L. MALAPRADE, *Congr. chim. ind. Comp. rend.*, 18e *Congr. Nancy* (1938) 115, (complexes fluorés. Dosage acidimétrique).

brusque pour rendre le dosage quantitatif à 0,2 % près. Pour une solution centième moléculaire en aluminium, il faut arrêter le dosage à p_H 7,1.

D'autres complexes peuvent être utilisés. En particulier les ions fluorhydriques qui complexent bien l'aluminium et le fer (III) permettent la détermination de l'acidité libre des solutions contenant ces deux ions (Fig. 3).

b. Dosage de l'acidité totale

Pour détruire les composés basiques on ajoute à chaud un excès de soude et on titre en retour par l'acide chlorhydrique dilué. Le point équivalent théorique correspond alors à la partie sensiblement verticale de la courbe potentiométrique. Ces réactions étant très lentes à froid, on doit lors des dosages les effectuer à l'ébullition. On obtient un résultat à 0,2 % près en arrêtant le dosage d'une solution centième moléculaire à p_H 7,0.

2. *Réactifs*

Soude titrée 0,1 N,
Acide chlorhydrique titré 0,1 N,
Bleu de bromothymol : solution à 0,1 % dans l'alcool éthylique à 20 %,
Oxalate de potassium R.P.,
Échelle de teintes du bleu de bromothymol (Prolabo).

REMARQUE

Il faut vérifier que l'oxalate employé soit neutre au bleu de bromothymol. Pratiquement avec le produit R.P. il n'y a aucune correction à faire. Si l'oxalate est trop acide ou basique, il faut, dans les dosages, utiliser une solution oxalique préalablement amenée au p_H convenable (p_H 7,1) par de la soude ou de l'acide chlorhydrique dilués.

3. *Mode opératoire*

a. Solutions acides

α. Dosage de l'acidité libre. Prélever 10 ml d'une solution environ dixième moléculaire d'aluminium. Les diluer à 100 ml dans un bécher de 250 ml. Ajouter 5 g d'oxalate de potassium et faire bouillir quelques minutes pour chasser le gaz carbo-

---

[34] A. TRAVERS, *Comp. rend.*, (1927) 185-893-1043, (complexes fluorés. Dosage acidimétrique).
[35] F. VIEBOECK UND C. BRÉCHER, *Arch. pharm.*, 207 (1932) 114, (complexes fluorés et tartriques. Dosage acidimétrique).
[36] A. H. WHITE, *J. Am. Soc.*, 24 (1902) 457, (complexes tartriques. Dosage acidimétrique).
[37] A. V. PAVLINOVA, *J. applied. Chem. U.S.S.R.*, 9 (1936) 1682, (complexes citriques. Dosage acidimétrique).
[38] A. C. TITUS AND M. C. CANNON, *Ind. Eng. Chem; Anal. Ed.*, 11 (1939) 137, (complexes citriques. Dosage acidimétrique).
[39] A. V. PAVLINOVA, *J. applied. Chem. U.S.S.R.*, 10 (1937) 1718, (complexes pyrogalliques. Dosage acidimétrique).
[40] A. V. PAVLINOVA, *Acta univ. vorenegiensis*, 9 (1937) 59, (complexes glycériques, gluconiques, tartriques. Dosage acidimétrique).
[41] A. V. PAVLINOVA, *J. applied. Chem. U.S.S.R.*, 10 (1937) 732, (complexes tartroniques et salicyliques. Dosage acidimétrique).

nique. Refroidir. Titrer alors l'acide libre par la soude décinormale en présence de cinq gouttes de bleu de bromothymol jusqu'à p_H 7,1 (échelle de teintes).

β. Dosage de l'acidité totale. Prélever 10 ml de la solution environ dixième moléculaire d'aluminium. Les diluer à 100 ml dans un bécher de 250 ml et faire bouillir quelques minutes. Ajouter cinq gouttes de bleu de bromothymol et titrer immédiatement par la soude décinormale. Aller jusqu'à teinte bleu faible persistante (p_H 7,4) et ajouter 0,5 ml en excès. Faire bouillir la solution à nouveau et dès ébullition franche, titrer en retour rapidement par l'acide chlorhydrique décinormal jusqu'à p_H 7,0 (échelle de teintes).

γ. Résultats. La méthode décrite permet d'obtenir un résultat à 0,3 % près. A partir d'une solution acide, le dosage complet demande vingt minutes.

Exemples d'analyses :

Dosage a	Dosage b		Titre en aluminium		erreur %
ml NaOH 0,1004 N	ml NaOH 0,1004 N	ml ClH 0,102 N	acidimétrie	gravimétrie	
5,1	35,0	0,90	0,0997 M	0,1000 M	— 0,3 %
5,1	35,0	0,95	0,09985 M	0,1000 M	— 0,15 %
7,9	38,5	0,70	0,1000 M	0,1000 M	— 0 %
7,9	38,5	0,64	0,0998 M	0,1000 M	— 0,2 %

b. Solutions de sels basiques d'aluminium

Ajouter une quantité connue et suffisante d'acide chlorhydrique titré pour avoir un excès d'acide libre [1,26]. Appliquer alors la méthode de dosage précédente.

c. Solutions d'aluminates

Ajouter un excès connu d'acide titré et appliquer la méthode précédente [1,26]. On détermine ainsi le titre de la solution initiale en aluminium et en soude libre.

REMARQUES

On part de 10 cc d'une liqueur dixième moléculaire que l'on dilue dix fois. On pourrait utiliser une solution plus ou moins concentrée, mais que l'on amènerait à être centième moléculaire au moment du dosage.

Les dosages en solution plus concentrée (dixième moléculaire) ont donné des résultats toujours trop faibles en aluminium. Ceci semble dû aux réactions lentes de redissolution du précipité et à la mauvaise destruction des composés basiques formés. Il est facile, lors d'un dosage, de diluer la solution à analyser jusqu'à la concentration convenable centième moléculaire environ.

Comme les recherches de TREADWELL et ZÜRCHER[1] l'ont montré, il est difficile de dissoudre les particules colloïdales existant dans les solutions basiques. Il est quelquefois nécessaire d'attendre après addition d'acide, un temps assez long avant d'effectuer le dosage.

Nous avons essayé de doser les liqueurs d'aluminates à partir d'un seul échantillon. Nous dosions d'abord la basicité libre, puis après redissolution de l'alumine dans l'acide chlorhydrique, l'acidité libre de la nouvelle liqueur. Malheureusement, lors du virage en milieu alcalin, l'hydroxyde évolue rapidement et devient difficilement soluble en milieu acide. Le précipité se peptise, mais le complexe oxalique ne se forme pas. Le dosage est en conséquence impraticable.

b. DOSAGE ACIDIMÉTRIQUE DE L'ION ALUMINIUM EN PRÉSENCE DES IONS FERRIQUES

1. *Généralités*

Le dosage acidimétrique du fer (III) n'a en lui-même aucun intérêt pratique, car les réactions d'oxydo-réduction permettent de le doser de façon plus précise.

Mais l'ion ferrique accompagne souvent l'aluminium dans les liqueurs industrielles. Nous avons mis au point le dosage acidimétrique des sels d'aluminium dans ce cas.

Les complexes oxaliques ne sont pas assez stables pour permettre de doser les sels d'aluminium en présence de fer (III).

Les ions aluminium et ferrique donnent avec les fluorures des complexes très stables dont les courbes de neutralisation en fonction du p_H sont analogues (Fig. 3).

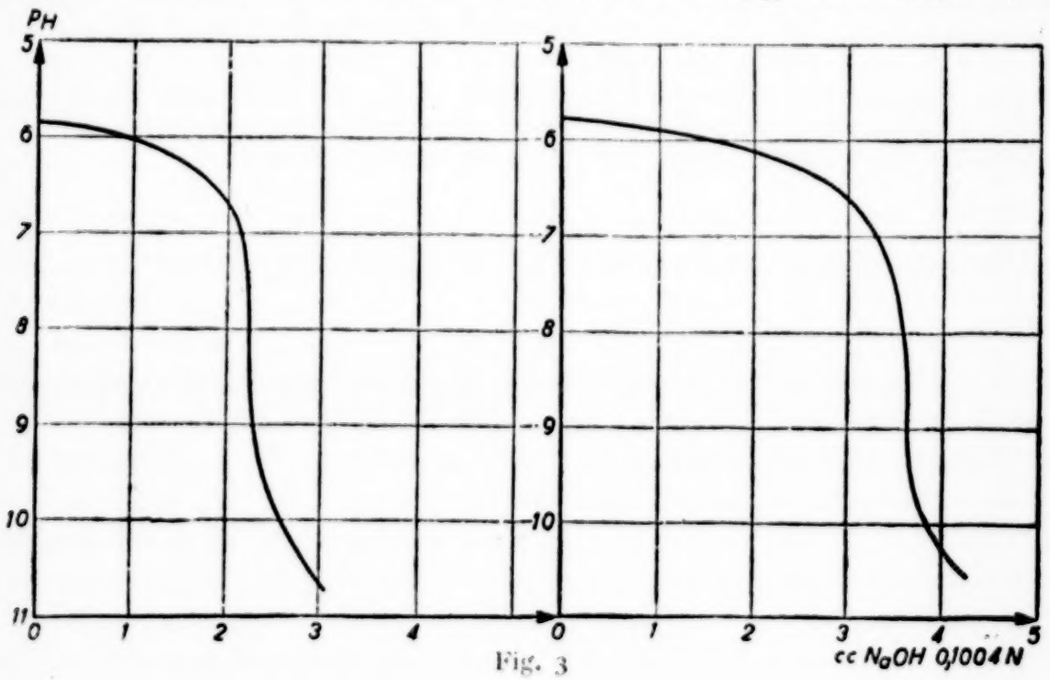


Fig. 3

2. *Dosage acidimétrique de l'ion ferrique*

a. Acidité libre

Avec des solutions concentrées de fluorure, les courbes de neutralisation de l'acide libre présentent une partie verticale à la fin de la réaction (Fig. 3). En arrêtant le dosage à p_H 8,5, en présence de bleu de thymol, on obtient un résultat quantitatif à 0,2 % près.

REMARQUE

Pour former le complexe, il est nécessaire que le fer soit présent à l'état d'ions. L'hydroxyde de fer colloïdal qui peut exister dans la solution ne réagit que très lentement avec l'élément complexant. En conséquence:

1. On doit partir de solutions ferriques possédant une acidité libre suffisante. Ces solutions

ne doivent pas être rouges. La redissolution des micelles d'hydroxyde par un excès d'acide fort n'est pas immédiate. Il est nécessaire de laisser un temps de contact notable.

2. On doit chasser le gaz carbonique des solutions par ébullition en milieu acide. Cette opération n'est pas toujours possible, car l'hydrolyse des sels ferriques a lieu à chaud, même en présence de fluorure.

b. Acidité totale

La courbe de précipitation de l'hydroxyde ferrique a une forme analogue à celle obtenue avec l'aluminium, vers la fin de la précipitation, les composés d'adsorption faussent les résultats et le point équivalent est situé quelques pour cent avant que la quantité théorique de soude n'ait été ajoutée. Après le point équivalent, l'excès de soude fait évoluer le précipité. Le dosage en retour par l'acide chlorhydrique permet d'obtenir un point équivalent correct à 0,2 % près à p_H 7,2.

REMARQUES

La couleur de l'indicateur est difficile à observer à cause de l'hydroxyde de fer qui encombre la solution. Vers le point isoélectrique, l'hydroxyde jusqu'alors colloïdal flocule. Il est alors possible de voir la couleur propre de la solution en laissant décanter quelques instants.

Le précipité d'hydroxyde ferrique adsorbe une partie de l'indicateur. Il convient par suite d'en mettre un excès.

3. Dosage acidimétrique des solutions d'ion aluminium en présence d'ion ferrique

a. Principe

On dose acidimétriquement les ions aluminium et ferriques par la méthode précédemment examinée. On a ainsi la somme aluminium plus fer. Le fer est dosé par oxydo-réduction. On a l'aluminium par différence.

b. Réactifs

Acide chlorhydrique titré 0,1 N.

Soude titrée 0,1 N.

Bleu de bromothymol : solution à 0,1 % dans l'alcool éthylique à 20 %.

Bleu de thymol : solution à 0,1 % dans l'alcool éthylique à 20 %.

Fluorure de potassium R.P. : solution à 200 gr par litre de fluorure R.P. La solution est amenée au p_H 8,5 par quelques gouttes de soude diluée en présence de bleu de thymol.

Echelles de teintes du bleu de thymol et du bleu de bromothymol (Prolabo).

c. Mode opératoire

a. Dosage de l'acidité libre. Prélever 10 ml d'une solution environ dixième moléculaire d'aluminium et de fer. Ajouter 25 ml de la solution de fluorure et diluer à 100 ml dans un bécher de 250 ml avec de l'eau bouillie. Titrer l'acide libre par la soude dixième normale en présence de cinq gouttes de bleu de thymol jusqu'à p_H 8,5 (échelle de teintes).

β. Dosage de l'acidité totale. Prélever 10 ml de la solution environ dixième moléculaire d'aluminium et de fer, les diluer à 100 ml dans un bécher de 250 ml et faire bouillir quelques minutes. Ajouter sept gouttes de bleu de bromothymol et titrer rapidement par la soude dixième normale. Aller jusqu'à teinte bleu persistante (p_H 7,4) et ajouter 0,5 ml en excès. Faire bouillir la solution et titrer en retour par l'acide chlorhydrique dixième normal jusqu'à p_H 7,2. Il est nécessaire de laisser décanter la partie supérieure de la solution pour observer correctement la teinte.

γ. Résultats. La méthode permet d'obtenir un dosage quantitatif à 0,3 % près. Le dosage complet dure trante minutes.

Exemple :

Dosage 1	Dosage 2		Titre du fer III	Titre en aluminium		Erreur %
ml NaOH 0,1004 N	ml NaOH 0,1004 N	ml ClH 0,1026 N		acidimétrie	gravimétrie	
11,2	56,5	0,7	0,0495 M	0,0997 M	0,1000 M	— 0,3 %
11,2	56,5	0,65	0,0495 M	0,0998 M	0,1000 M	— 0,2 %

d. Ions gênants

Nous avons étudié les ions gênants qui accompagnent le plus souvent les sels d'aluminium.

α. Ion ammonium. Les sels ammoniacaux gênent. Au cours de la neutralisation, ils tamponnent la solution vers p_H 9 et ne permettent pas de doser l'acidité totale.

β. Ion calcium. Ne gêne pas, même si l'on a un calcium pour un aluminium.

γ. Ion magnésium. Ne gêne pas, même si l'on a un magnésium pour un aluminium.

δ. Ion sulfurique. Les sulfates ne gênent pas. Toutefois, en présence de grosses quantités d'ions sulfuriques, les sels basiques ou composés d'adsorption sont lents à se transformer en hydroxyde d'aluminium. Il est nécessaire d'attendre, lors du dosage au retour, que la teinte se stabilise parfaitement.

ε. Ion titanique. Le titane gêne.

Autres ions

Gênent aussi les ions qui donnent avec l'aluminium des complexes moins ionisés ou des composés moins solubles que l'hydroxyde. (En particulier : tartrates, citrates, oxalates, fluorures, phosphates, arséniates).

Gênent aussi les ions dont l'hydroxyde précipite en même temps que l'hydroxyde d'aluminium (titane, chrome, glucinium, vanadyle, etc.).

RÉSUMÉ

Le dosage acidimétrique des solutions acides de sels d'aluminium comporte deux phases :

1. *Dosage de l'acidité libre.* On complexe les ions aluminium pas des ions oxaliques ou fluorhydriques. La précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est retardée. La fin de la neutralisation de l'acidité libre par la soude est en conséquence très nette.

2. *Dosage simultané de l'acidité libre et des ions aluminium.* On neutralise la solution par la soude jusqu'à fin de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Pour éviter des erreurs dues à la formation de composés d'adsorption, on ajoute un excès de soude et l'on titre en retour par de l'acide chlorhydrique à l'ébullition.

Ces deux dosages permettent de déterminer l'acidité libre et la teneur en ions aluminium de la solution à 0,3 % près.

L'influence des ions gênants est étudiée.

SUMMARY

Acid titration of aluminum salts consists of two stages.

1. *Titration of the free acid.* Complex ions are formed of aluminum with oxalate- or hydrofluoride ions. The precipitation of aluminum hydroxide is retarded. Consequently the neutralisation of the free acid by the base is quite clear.

2. *Simultaneous titration of the acid and the aluminum ions.* The solution with NaOH is neutralized until all the aluminum hydroxide is just precipitated. To avoid errors due to the formation of adsorption compounds, an excess of base is added and back-titrated with hydrochloric acid at the boiling point.

These two titrations permit the determination of free acid and the aluminum content of the solution to approximately 0,3%.

The influence of disturbing ions is studied.

ZUSAMMENFASSUNG

Die acidimetrische Titrierung der Säurelösungen der Aluminiumsalze besteht aus zwei Phasen:

1. *Titrierung der freien Acidität.* Die Aluminiumionen werden mit Oxalsäure und Fluorionen gebunden. Das Niederschlagen des Aluminiumhydroxyds wird verlangsamt. Die Beendigung der Neutralisation der freien Acidität durch Natron ist infolgedessen sehr deutlich.

2. *Gleichzeitige Titrierung der freien Acidität und der Aluminiumionen.* Die Lösung wird neutralisiert durch Natron bis zur beendigten Niederschlagung des Aluminiumhydroxyds. Zwecks Vermeidung der durch die Bildung der Adsorptionsverbindungen verursachten Irrtümer, wird ein Natronüberschuss hinzugefügt; hierauf titriert man mit kochender Chlorwasserstoffsäure.

Diese beiden Titrierungen ermöglichen die Feststellung der freien Acidität und den Aluminiumionengehalt der Lösung mit einer Annäherung von 0,3%. Der Einfluss der störenden Ionen ist untersucht.

Travail effectué grâce à la Compagnie ALAIS, FROGES & CAMARGUE.

Reçu le 24 mai 1946.

A COLORIMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF BORAX

by

D. MONNIER, Y. RUSCONI, AND P. WENGER

Laboratory of Analytical Chemistry and Microchemistry, Geneva University (Switzerland)

PRINCIPLE

Iron (III) and sulpho-5-salicylic acid form a reddish violet complex. The fluorine ion gives with iron (III) the colourless complex $(FeF_6)^{-3}$* and with boron the colourless complex $(BF_4)^{-1}$. The colour of the solution of the iron (III)-sulphosalicylic acid complex diminishes in the presence of fluorine ions, due to partial destruction of the iron-sulphosalicylic acid complex at the expense of the $(FeF_6)^{-3}$ complex. If either borax or boric acid is then added, part of the iron is freed and re-forms the Fe(III)–A–S** complex, and the colour is intensified to the same extent as the amount of borax added is increased.

These various reactions may be represented schematically by the following equations:

(1) $2Fe^{+3} + 2A\text{–}S^{-n} \rightleftarrows 2(Fe\ A\text{–}S)^{3-n}$

(2) $2(Fe\ A\text{–}S)^{3-n} + 12\ F^{-1} \rightleftarrows 2(FeF_6)^{-3} + 2A\text{–}S^{-n}$

(3) $2(FeF_6)^{-3} + 3B^{+3} \rightleftarrows 3(BF_4)^{-1} + 2Fe^{+3}$

(4) $2Fe^{+3} + A\text{–}S^{-n} \rightleftarrows 2(Fe\ A\text{–}S)^{3-n}$

When the operation is carried out in this manner the results obtained lack precision, and the colour changes are not very marked. It must be assumed that the $(FeF_6)^{-3}$ complex is very stable, so that the formation of the $(BF_4)^{-1}$ complex is hindered.

On the other hand, if the stable complex $(BF_4)^{-1}$ is formed first, and the complex Fe(III)–A–S added to it, reproducible results are obtained which obey BEER'S law in the median part of the curve:

$$4F^{-1} + B^{+3} \rightleftarrows (BF_4)^{-1}$$

An excess of fluoride must be present. The fluorine ion which is not in combination reacts with the iron (III) of the complex Fe–A–S, causing a weakening of the

* See: *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 521.

** A–S = sulphosalicylic acid.

colour, which becomes the more marked as the quantity of fluorine ions increases, and consequently as that of the boron ions decreases.

STANDARD SOLUTIONS AND CALIBRATION CURVES

To prepare a calibration curve it is necessary to choose a standard solution in which the quantities of sodium fluoride, sulphosalicylic acid, and ferric chloride are kept constant. The amounts of borax can be varied, and the colour intensity, in each case, can be determined by means of the PULFRICH photometer. The choice should be such that for small variations in the amount of borax, appreciable differences in colour may be observed. We have decided on the two standard solutions which follow:

Standard solution I

10 ml of sodium fluoride solution, 0.2 %.
n ml of anhydrous borax solution, 0.2 %.
5 ml of a mixture of solutions of ferric chloride and sulphosalicylic acid (100 ml $FeCl_3$ (0.11 %) and 12 ml A–S (5 %)).
The whole diluted to 25 ml with water.

Standard solution II

10 ml of sodium fluoride solution, 0.2 %.
n ml of anhydrous borax solution, 0.2 %.
5 ml of a mixture of solutions of ferric chloride and sulphosalicylic acid (100 ml $FeCl_3$ (1.10 %) and 25 ml A–S (25 %)).
The whole diluted to 30 ml with water.

The colour is a function of the p_H value, and it is necessary, therefore, to work to a definite hydrogen ion concentration. With this object in view we have added phenolphthalein to the borax solutions, followed by hydrochloric acid, 2N, until the indicator is just decolourized. The borax solution was prepared from MERCK anhydrous borax.

CALIBRATION CURVE ESTABLISHED WITH STANDARD SOLUTION I (FILTER NO. 4).

Experiment No.:	1	2	3	4	5	6
ml NaF, 0.2 %:	10	10	10	10	10	10
ml borax, 0.2 %:	0	1	2	3	4	5
ml Fe–A–S complex:	5	5	5	5	5	5
K:	0.09	0.155	0.255	0.340	0.420	0.490

K = extinction coefficient.
See curve I_A.

SOME EXPERIMENTS WITH FILTER NO. 12

Expt. No.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ml borax:	0	0.5	1	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	6	8
K:	0.21	0.27	0.33	0.435	0.57	0.67	0.73	0.80	0.86	0.91	0.97	1.1

See curve I_B.

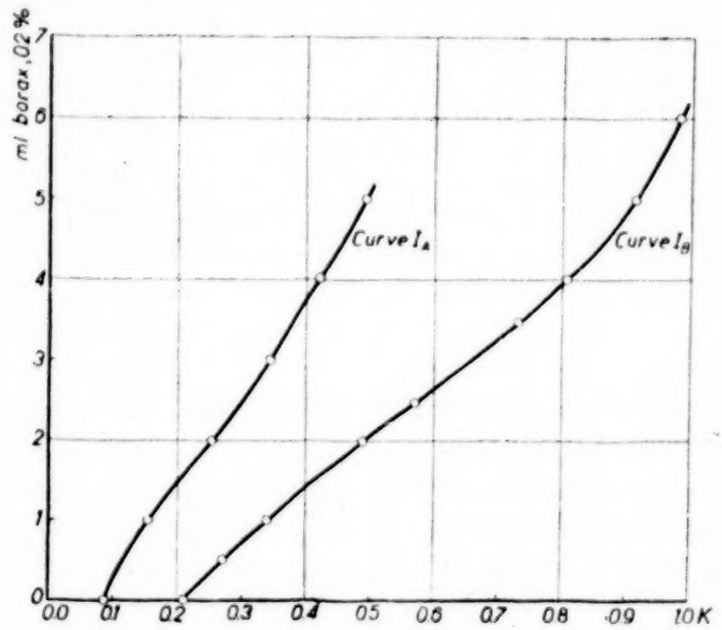


Fig. 1

CALIBRATION CURVE ESTABLISHED WITH STANDARD SOLUTION II (FILTER NO. 4)

Experiment No.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ml NaF, 2 %:	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ml borax, 2 %:	0	1	2	2.5	2.25	2.75	3.5	3.75	4	4.5
ml Fe–A–S complex:	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
K:	0.11	0.13	0.45	0.74	0.96	1.4	2.8	3.21	3.62	4.16

See curve II.

Examination of these graphs shows that, for solution I, it is preferable to use filter No. 12 (curve I_B); the variation in colour due to the addition of borax is more marked. In the two cases represented by curves I_A and I_B the values obtained are satisfactory for amounts of borax between 0.002 g and 0.01 g. With filter No. 12 there is an average error of 5 %. For the upper part of the curve this error is appreciably less. The colour of the solutions does not alter very rapidly with time; nevertheless, it is preferable to make the colorimetric measurement within half an hour of the preparation of the solution.

With regard to curve II, which may be used for amounts of borax between 0.02 g and 0.1 g, the change in colour is still more marked and the error is consequently smaller; it averages about 3 %. On the other hand, this standard solution has the disadvantage of lack of stability. The standards alter quite rapidly and readings should be made within 10 minutes of preparing the solution. This development of the colour is also not regular and depends upon the amount of borax added. Thus, it is rather slow for small additions of 2 % borax solution, e.g., 0.5 ml, and rapid for 1 ml and 2 ml of 2 % borax solution, while the variation is less marked for the larger additions of borax. Moreover, in the course of our experiments, we observed that a solution exposed in the colorimeter several times underwent an increase in colour intensity much greater than that shown by an identical solution preserved in the laboratory or in total darkness.

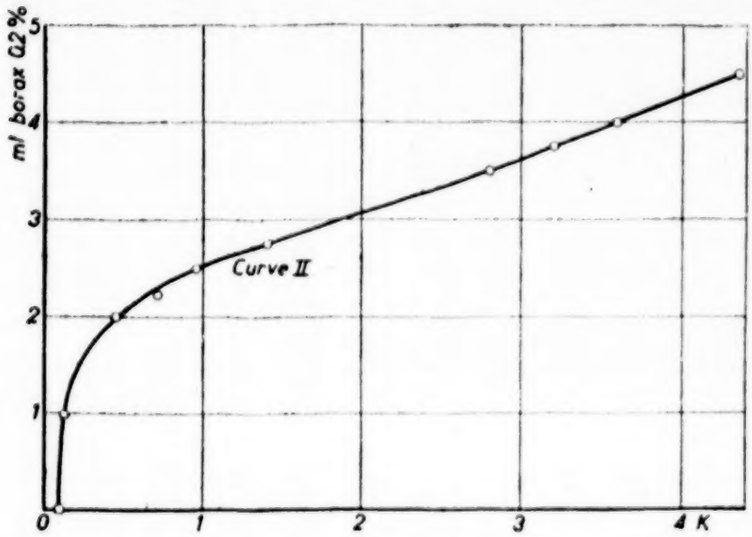


Fig. 2

In the following graphs we have studied the variation in colour as a function of the amount of borax added.

Curve III: 10 ml of sodium fluoride solution, 0.2 %
0.5 ml of borax solution, 0.2 %
5 ml of a mixture of 100 ml $FeCl_3$, 1.1 % and 25 ml of sulphosalicylic acid, 25 %.
The whole diluted to 30 ml with water.

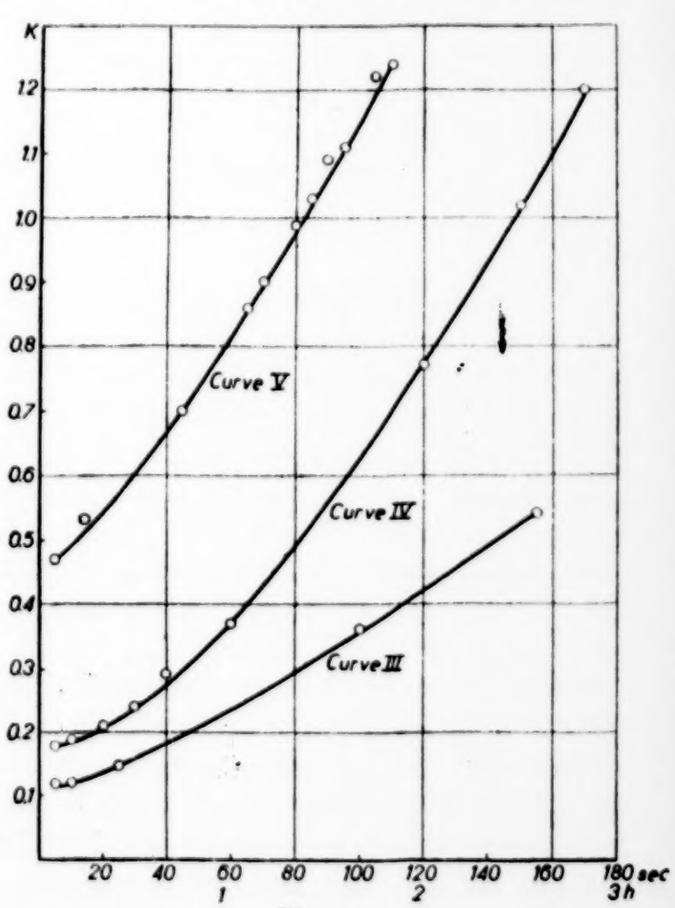


Fig. 3

Curve IV: The same solution with 1 ml borax solution (instead of 0.5 ml).

Curve V: The same solution with 2 ml borax solution.

Curve VI: The same solution with 3 ml borax solution.

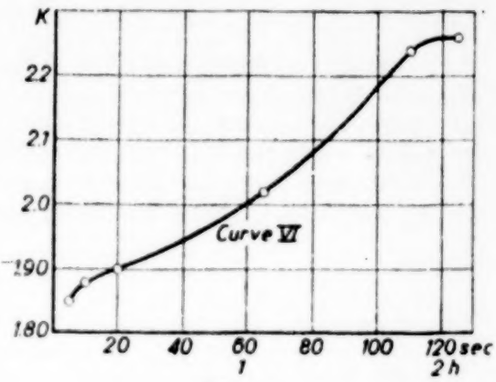


Fig. 4

PROCEDURE

Such a quantity of the substance to be analysed is weighed as will contain 0.05 to 1 g of borax. The substance is dissolved in water, several drops of phenolphthalein are added, and then hydrochloric acid, 2N, until the colour is just discharged, after which the volume is made up to 100 ml.

10 ml of sodium fluoride solution, 0.2 %, are introduced into each of 3 cells, and then, into the first cell, say 1 ml of the borax solution under test, into the second, 3 ml, and into the third, 5 ml 5 ml of a previously prepared mixture of 100 ml of ferric chloride solution, 0.11 %, and 12 ml of sulphosalicylic acid, 5 %, are then added and the volume finally made up to 25 ml with distilled water. The colour measurement is made in the PULFRICH photometer using filter No. 12. One of the cells contains the solution under test, the other, distilled water. The value of the extinction coefficient, K, is noted on the abscissa of the curve I_A when the ordinate gives the borax content of the solution. The mean of the three results is taken.

Effect of foreign ions

The cations $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ and $NH_4^{\cdot}$ (in the proportion of 5 : 1) and the anions Cl' and SO_4'' (in the proportion of 10 : 1) do not interfere. The nitrate anion, in a concentration equal to that of the borax, does not interfere. At higher concentrations, however, a slight weakening of the colour is observed.

CONCLUSION

The proposed method gives good results for borax contents not exceeding 4 %. It is rapid once the standard solutions are prepared. It should lend itself particularly well, it seems to us, to the analysis of boron steels. This question will be the subject of future research.

In the presence of interfering ions it is always possible to effect a preliminary separation by distillation.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont établi une méthode permettant un dossage rapide et précis du borax.

Le principe de cette méthode consiste à complexer le bore du borax à analyser avec l'anion fluorhydrique en excès; l'excès d'ions fluorhydriques provoquera la décoloration du composé Fer (III) — acide sulfosalicylique violet, par formation du complexe $[Fe\ F_6]^{-3}$ incolore.

Le logarithme de l'extinction (E), mesuré au colorimètre, est donc proportionnel à la concentration en ions F', et par conséquent, indirectement à celle du borax à doser.

SUMMARY

A method is described for the rapid and accurate determination of borax.

The principle of this method is to cause the boron of the borax under analysis to form a complex by the addition of an excess of a fluoride; the excess of fluorine ions causes decolourization of the violet compound Fe(III)- sulphosalicylic acid by forming the colourless complex $(FeF_6)^{-3}$.

The extinction coefficient of the solution, measured in the Pulfrich photometer, decreases with increasing content of this excess of fluorine ions, and consequently can be used as an indirect measure of the borax to be determined.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben eine Methode ausgearbeitet, welche eine schnelle und exakte Bestimmung von Borax ermöglicht.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, das Bor des Borax, welches analysiert werden muss, mit dem überschüssigen Fluoranion zu verbinden; der Überschuss von Fluorionen wird die Entfärbung der violetten Verbindung Fe (III) — Sulfosalizylsäure durch Bildung der farblosen Verbindung $(FeF_6)^{-3}$ verursachen.

Der Auslöschungslogarithmus E, gemessen mit dem Kolorimeter, steht daher in direktem Verhältnis zur Ionenkonzentration F' und infolgedessen in umgekehrtem Verhältnis zur Konzentration des zu bestimmenden Borax.

Received, May, 23rd, 1946

NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE ÉLECTROTITRIMÉTRIQUE[1, 2]

par

P. DELAHAY

Laboratoire de chimie générale et de chimie analytique
Université libre de Bruxelles (Belgique)

Les méthodes électrotitrimétriques permettent la détection précise du terme d'un grand nombre de titrages volumétriques et en particulier dans le cas où il n'existe pas d'indicateur chimique approprié.

Malgré les perfectionnements des techniques actuelles de mesure, l'exécution d'un titrage *précis* nécessite, en *général*, le tracé d'un diagramme traduisant l'évolution d'une grandeur électrique (courant, force électromotrice, conductivité) en fonction du volume de réactif ajouté.

Le présent article est consacré a l'exposé d'une nouvelle méthode de mesure permettant la détection directe et précise du terme des titrages potentiométriques, conductométriques et ampérométriques.[3]

I. EXPOSÉ DE LA MÉTHODE DE MESURE

La méthode de mesure proposée permet la détection directe des discontinuités rencontrées dans l'évolution d'une force électromotrice variable $E = f(t)$ continue ou périodique.

1er cas: E est une force électromotrice continue.

Un tel cas se rencontre en titrimétrie potentiométrique: E est alors la force électromotrice développée par la cellule potentiométrique.

Appliquons la force électromotrice $E = f(t)$ à un circuit comprenant en série un condensateur de capacité C et un appareil de mesure M (Fig. 1) et proposons nous de déterminer la fonction $i = g(t)$ traduisant l'évolution du courant i traversant l'appareil de mesure M lorsque la force électromotrice E varie.

Représentons par r la somme des impédances de l'appareil de mesure M et de l'appareil générateur de la force électromotrice E.

---

[1] Les procédés et appareils de mesure dont il est question dans cet article font l'objet de demandes de brevet.

[2] Pour un exposé plus complet de la méthode de mesure. Cf. *Bull. soc. chim. Belg.*, Mars 1946 (sous presse).

[3] Dans cet article, nous envisageons uniquement les questions théoriques qui se rapportent à la méthode proposée. — Dans un prochain article, nous donnerons les résultats expérimentaux.

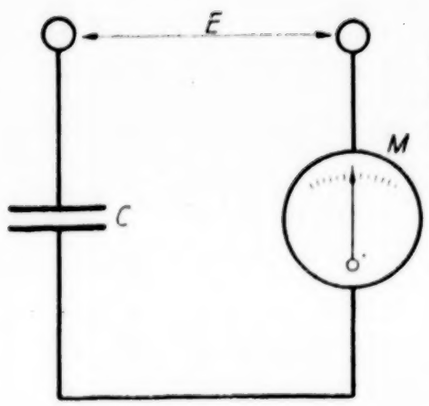


Fig. 1. Schéma de principe dans le cas de l'étude d'une force électromotrice continue.

Si E_o est la différence de potentiel aux bornes du condensateur C au temps $t = o$, l'application de la loi d'OHM au circuit de la Fig. 1, fournit les équations suivantes[4]

$$E_o + \frac{1}{c}\int idt = E - ri \qquad \text{si } E > E_o \qquad (1)$$

$$E_o - \frac{1}{c}\int idt = E - ri \qquad \text{si } E < E_o \qquad (2)$$

En résolvant les équations (1) et (2) il est possible de montrer que le courant i traversant l'appareil de mesure M est lié à la force électromotrice $E = f(t)$ par la relation approchée[5]

$$i \simeq \pm C \frac{dE}{dt}\left(1 - e^{-t/rc}\right) \qquad (3)$$

L'intensité du courant est affectée du signe positif ou négatif suivant que le condensateur se charge ou se décharge.

Interprétation de la relation

$$i \simeq \pm C \frac{dE}{dt}\left(1 - e^{-t/rc}\right)$$

La formule (3) montre que le courant i est, à tout instant, proportionnel au produit des valeurs des deux fonctions $\frac{dE}{dt}$ et $\left(1 - e^{-t/rc}\right)$. Cependant la valeur de la fonction $\left(1 - e^{-t/rc}\right)$ est en général assez voisine de l'unité[6], et pour simplifier le raisonnement, nous envisagerons d'abord le cas particulier répondant à la formule simplifiée:

---

[4] En écrivant ces équations, nous supposons que r est de nature purement ohmique; la self de l'appareil de mesure M est donc négligée devant les impédances des autres éléments du circuit de mesure. De plus, nous supposons que C est un condensateur idéal sans perte.

[5] *Bull. soc. chim. Belg.*, Mars 1946.

La relation (3) est rigoureuse dans le cas où la force électromotrice E est une fonction linéaire de temps. Dans ce dernier cas la relation (3) peut d'ailleurs être établie directement en dérivant les équations (1) et (2) par rapport au temps et en intégrant les équations ainsi obtenues.

La condition d'application de la relation (3) peut être facilement établie en dérivant les relations (1) et (2) et en remplaçant dans les relations ainsi obtenues les fonctions i et $\frac{di}{dt}$ par leurs valeurs déduites de la relation (3).

On constate ainsi que la relation (3) est applicable lorsque la valeur de la fonction $C\frac{d^2E}{d^2t}\left(1 - e^{-t/rc}\right)$ est négligeable devant la valeur de la fonction $\frac{1}{r} \cdot \frac{dE}{dt}$.

[6] Voir plus loin.

$$i = \pm C \frac{dE}{dt} \qquad (4)$$

Nous montrerons ensuite que les résultats établis au moyen de la formule (4) sont encore valables dans le cas général représenté par la formule (3).

Lorsque la force électromotrice E varie suivant $E = f(t)$ la relation $i = \pm C \frac{dE}{dt}$ indique que le courant i traversant l'appareil de mesure M est proportionnel à la capacité du condensateur C et à la dérivée par rapport au temps de la fonction $E = f(t)$.

Il en résulte :

1. *que le courant i passe par un maximum lorsque la courbe $E = f(t)$ passe par un point d'inflexion* (*Fig.* 2) ;
2. *que le courant i s'inverse lorsque la courbe $E = f(t)$ passe par un extremum* (*Fig.* 3).

Les points singuliers de la courbe traduisant l'évolution d'une force électromotrice en fonction du temps donc sont indiqués directement, soit par un maximum

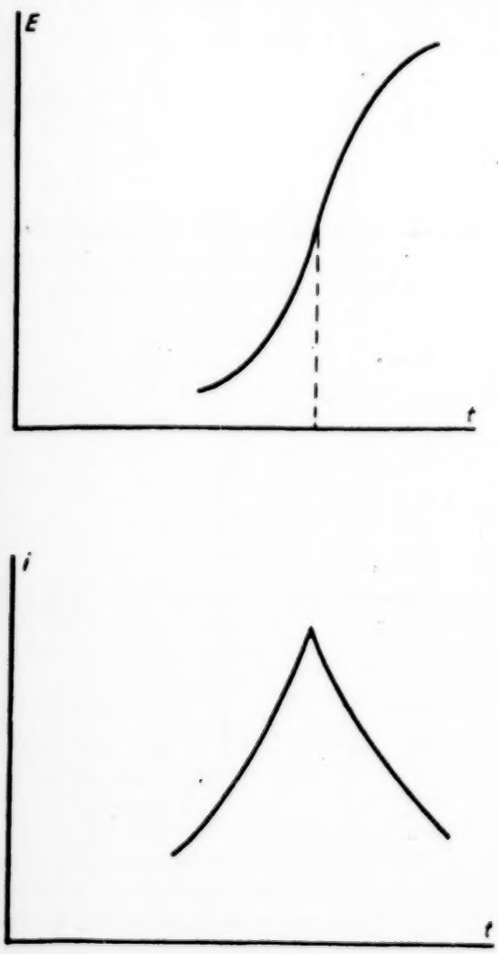


Fig. 2. Variations du courant traversant l'appareil M dans le cas où la courbe $E = f(t)$ passe par un point d'inflexion.

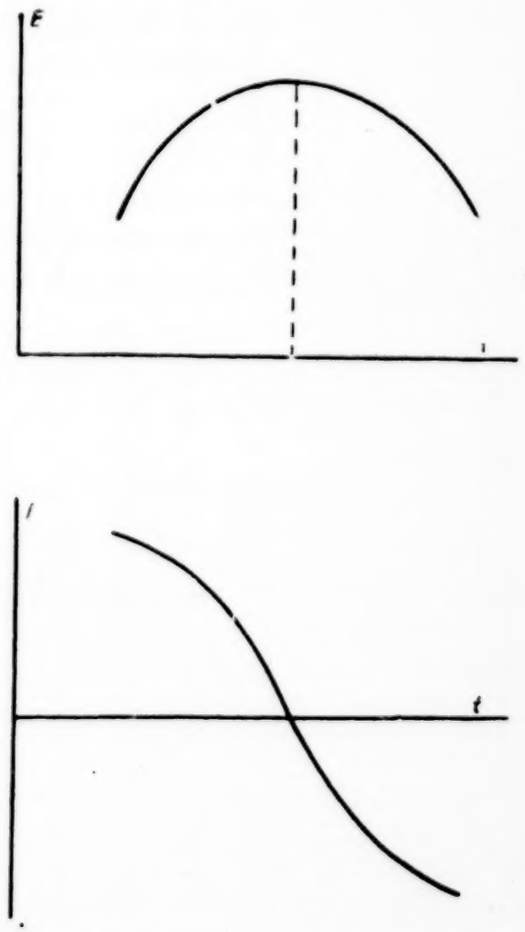


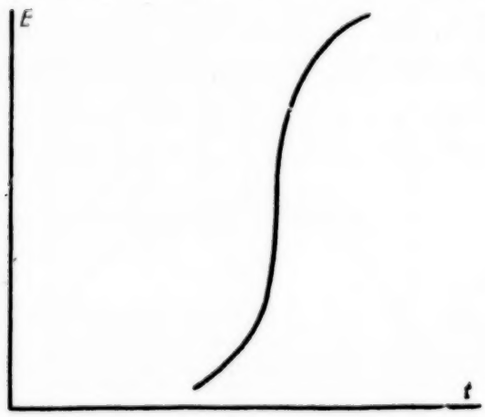
Fig. 3. Variations du courant traversant l'appareil M dans le cas où la courbe $E = f(t)$ passe par un maximum.

dans l'intensité du courant i, soit par une inversion du sens du courant i traversant le microampèremètre M.

Envisageons maintenant le cas général répondant à la formule

$$i \simeq C \frac{dE}{dt}\left(1 - e^{-t/rc}\right) \qquad (3)$$

A un instant t, la valeur du courant déduite de cette formule sera plus faible que la valeur calculée par la formule simplifiée $i = C\frac{dE}{dt}$. La réduction du courant i est d'autant plus importante que la valeur de la fonction $\left(1 - e^{-t/rc}\right)$ s'écarte de l'unité; cette réduction du courant i augmentera donc avec la valeur de la „constante de temps rc"[7] du circuit. La réduction du courant i due à l'influence de la



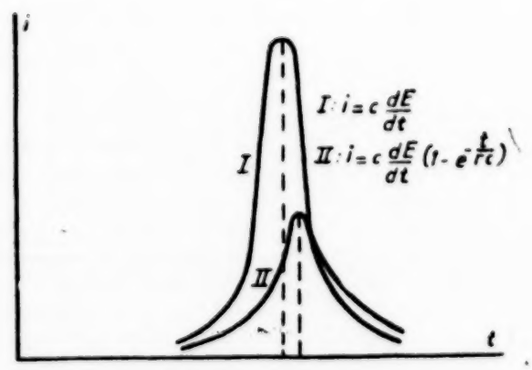
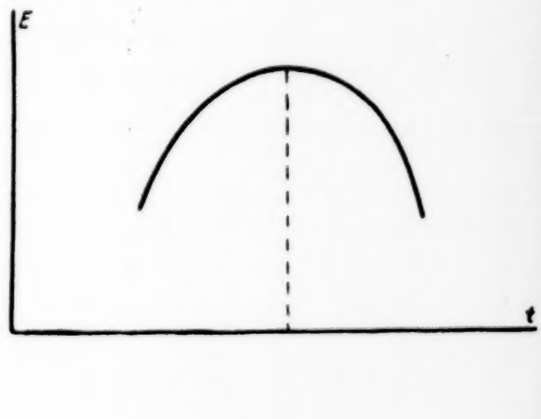


Fig. 4. Variations du courant traversant l'appareil M dans le cas où la courbe E = f (t) passe par un point d'inflexion. Comparaison entre les formules $i = c\frac{dE}{dt}$ et $i = c\frac{dE}{dt}\left(1 - e^{-t/rc}\right)$.



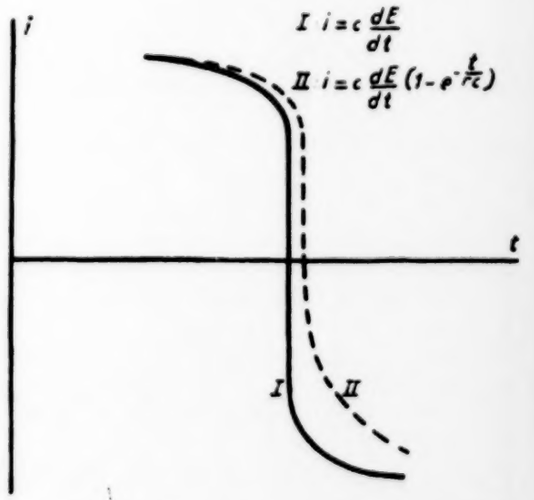


Fig. 5. Variations du courant traversant l'appareil M dans le cas où la courbe E = f (t) passe par un maximum. Comparaison entre les formules $i = c\frac{dE}{dt}$ et $i = c\frac{dE}{dt}\left(1 - e^{-t/rc}\right)$.

résistance du circuit entraîne un décalage entre les courbes représentant les variations des fonctions $C\frac{dE}{dt}$ et $C\frac{dE}{dt}\left(1-e^{-t/rc}\right)$ en fonction du temps.

Les diagrammes représentés aux Fig. 4 – 5 illustrent ces considérations dans les divers cas étudiés plus haut. L'influence de la résistance du circuit se marque par les conséquences suivantes:

1. Le point singulier de la courbe $E = f(t)$ est détecté avec un *retard d'autant plus grand que la constante de temps* rc *du circuit est plus grande.*

2. Dans le cas où la force électromotrice passe par un point d'inflexion, le courant i_s au point d'inflexion n'est plus proportionnel à la capacité du condensateur. Nous pouvons donc prévoir qu'il est pratiquement inutile à partir d'une certaine valeur de la capacité C d'augmenter cette dernière dans le but d'augmenter l'intensité du courant i. La valeur de cette capacité limite est d'autant plus grande que la résistance du circuit est plus faible.

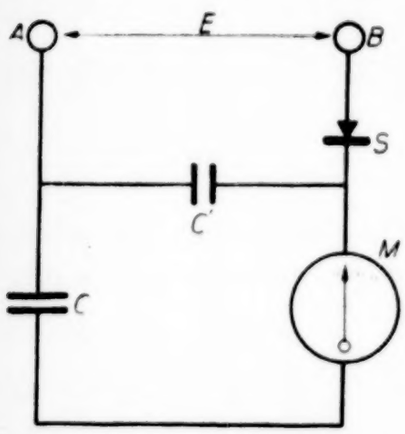


Fig. 6. Schéma de principe dans le cas de l'étude d'une force électromotrice périodique.

Pratiquement on réduira les effets qui résultent de ces phénomènes en abaissant au minimum la valeur de la constante de temps rc *du circuit. Dans ces conditions les conclusions formulées lors de l'étude de la relation* $i = C\frac{dE}{dt}$ *restent valables.*

2e cas: $E = f(t)$ est une force électromotrice périodique d'amplitude variable (Fig. 6).

Un tel cas se rencontre en titrimétrie conductométrique.

Il suffit, dans ce cas, de redresser la force électromotrice E avant de l'utiliser comme il est indiqué ci-dessus (redresseur oxymétal ou cellule au sélénium)[8].

II. APPLICATION A LA TITRIMÉTRIE POTENTIOMÉTRIQUE

1. *Méthode de mesure*

Les variations de la force électromotrice E développée par une cellule potentiométrique, au cours d'un titrage, présentent l'allure de la courbe dessinée à la Fig. 2. Au voisinage du terme du titrage, il se produit un saut de potentiel. Le terme du titrage est indiqué pratiquement par l'abscisse du point d'inflexion que présente la courbe $E = f(t)$[9].

[7] Pour la justification du terme constante de temps, Cf. *Bull. soc. chim. Belg.*, Mars 1946.

[8] Dans le cas où E est une force électromotrice alternative; ces redresseurs laissent généralement passer un courant de capacité non négligeable qui réduit la sensibilité de l'appareil de mesure M. On élimine cet inconvénient en shuntant le circuit CM par un condensateur C'. La capacité de ce dernier est choisie de telle sorte que l'impédance du circuit AC'B soit faible devant celle du circuit ACMB, cette condition est généralement réalisée lorsque C' est de l'ordre de quelques dixièmes à quelques microfarads pour une fréquence variant de 1000 à 50 périodes par seconde.

Pour appliquer la méthode de mesure proposée à un titrage potentiométrique, il suffit de brancher la cellule potentiométrique aux bornes A et B du circuit de la Fig. 1.

Dans ces conditions, le terme du titrage est indiqué par un maximum de courant.

2. *Précision de la méthode de mesure*

Afin de déterminer la précision de la méthode de mesure envisageons le cas simple d'une réaction de précipitation correspondant au schéma $A^- + C^+ \rightleftarrows AC$.

Soient:

v: le volume initial de la solution contenant le cation (en ml),

x: le volume de réactif A^- ajouté au temps t (en ml),

n: le volume de réactif A^- ajouté au terme du titrage (en ml),

$(C^+)_x$ = la concentration du cation C^+ après addition de x ml de réactif A^- (en équivalent gramme/litre),

θ: le titre du réactif (en équivalent gramme/litre),

L: le produit de solubilité du composé AC.

La force électromotrice développée avant le terme du titrage par une cellule potentiométrique influencée par la réaction précédente est exprimée par la relation pratiquement exacte[10].

$$E = E' + 0{,}058 \log \left[\frac{\theta\,(n - x)}{v + x} + \sqrt{L} \right] \tag{5}$$

E' étant la force électromotrice développée avant titrage.

Pour déduire la fonction $\frac{dE}{dt}$ de la relation (5), il est nécessaire de connaître la loi de variation de x en fonction du temps. Afin de simplifier les calculs, nous admettrons que la vitesse d'addition du réactif est constante. Le volume du réactif ajouté est alors une fonction linéaire du temps de la forme

$$x = \alpha t. \tag{6}$$

Dans ces conditions, l'expression du courant i avant le terme du titrage devient:

$$i = 0{,}025\,\theta.\,\alpha.\,c\,\frac{v + n}{[\theta\,(n - x) + \sqrt{L}\,(v + x)]\,(v + x)} \tag{7}$$

Etant donné que la courbe $E = f(t)$ est pratiquement symétrique par rapport à la droite $x = n$, les branches ascendantes et descendantes de la courbe $i = g(t)$ seront symétriques par rapport à la droite d'équation $n = \alpha t$, aussi n'est-il pas nécessaire de calculer la valeur du courant i après le terme du titrage.

---

[9] Le terme d'un titrage ne correspond pas toujours exactement à l'abscisse du point d'inflexion de la courbe $E = f(t)$. On peut toutefois considérer que l'erreur commise en identifiant ces deux points est négligeable (voir par exemple KOLTHOFF-FURMAN, *Potentiometric Titrations*, New-York 1926 p. 70 et suivantes).

[10] Cf. *Bull. soc. chim. Belg.*, Mars 1946.

A titre d'exemple, envisageons le titrage du cation Ag^+ par l'anion Cl^-($L_{AgCl} = 10^{-10}$) dans le cas suivant:

θ = 0.1 équivalent g/l,
V = 20.0 ml,
n = 20.0 ml,
C = 100 microfarads,
α = 0.05 ml/sec (addition d'une goutte de réactif par seconde).

L'application de la formule précédente conduit aux valeurs indiquées dans le tableau.

TABLEAU I

Titrage $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$	
Valeur de réactif ajouté en ml	Courant i calculé en μA
0	0
19.00	0.13
19.95	2.41
19.99	9.30
20.00	32.60
20.01	9.30
20.05	2.41

Ces résultats numériques montrent que le terme du titrage est annoncé par une légère augmentation du courant i *et indiqué avec précision par un maximum de courant très aigu.*

Expérimentalement, l'allure des variations du courant i au cours du titrage se rapproche des valeurs indiquées par la formule (7). Au terme du titrage on observe cependant des valeurs de i plus faibles que celles prévues par la formule (7). Deux phénomènes réduisent considérablement la valeur du courant observé au terme du titrage

1. le décalage entre les courbes $\frac{dE}{dt}$ et $\frac{dE}{dt}\left(1 - e^{-t/rc}\right)$ résultant de l'influence de la résistance du circuit,
2. les phénomènes de polarisation de l'électrode indicatrice.

On réduira l'influence de ces deux phénomènes:

1. en augmentant la surface de l'électrode indicatrice,
2. en réduisant la résistance de l'électrode de comparaison,
3. en diminuant la valeur de la capacité; dans ce cas toutefois la sensibilité de l'appareil de mesure M doit être suffisante.

Les conclusions formulées plus haut sont également valables dans *le cas général des réactions de précipitation et d'oxydo-réduction.*

Dans ce cas toutefois, si le potentiel de l'électrode indicatrice ne s'établit pas instantanément, l'allure des variations du courant i est modifiée.

Le courant maximum est atteint au terme du titrage, mais persiste pendant quelques secondes. Pratiquement on considère que le terme du titrage est atteint lorsque le courant i cesse de croître.

3. *Dispositif de mesure*

Le dispositif de mesure est celui représenté à la Fig. 1. L'expérience montre que pour une cellule de mesure dont la résistance est de l'ordre de quelques milliers d'ohms, *la valeur de la capacité* C *ne doit pas dépasser quelques centaines de microfarads*[11].

Les maxima de courant observés au terme des titrages varient dans ces conditions de quelques microampères à 50 – 100 μA selon le type d'analyse.

Il est possible de perfectionner le dispositif de mesure en amplifiant la force électromotrice E développée par la cellule potentiométrique avant de l'appliquer au dispositif de détection. On adoptera par exemple le montage représenté à la Fig. 7. Afin de réduire la constante de temps du circuit de détection les résistances représentées par R_1 et R_2 seront choisies aussi faibles que possible[12].

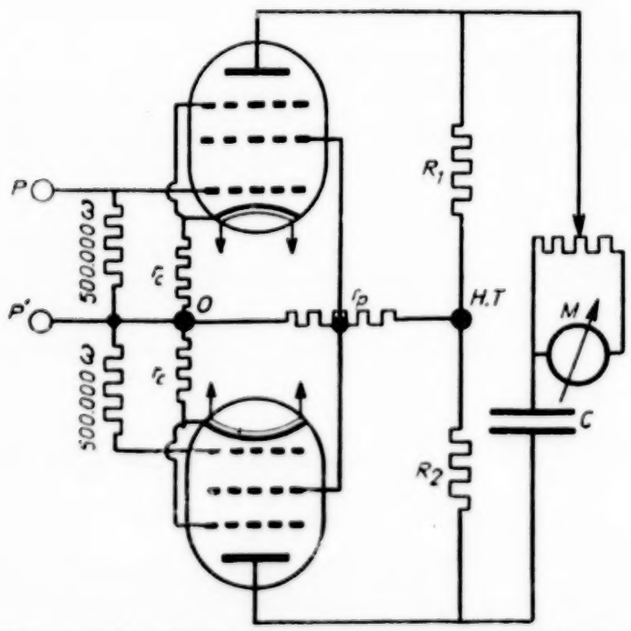


Fig. 7. Dispositif à tubes électroniques pour titrages potentiométriques.
P-P': raccordement à la cellule potentiométrique;
R_1-R_2: résistance de charge des lampes;
r_c: résistance cathodique de polarisation;
r_p: potentiomètre d'alimentation grilles écrans.

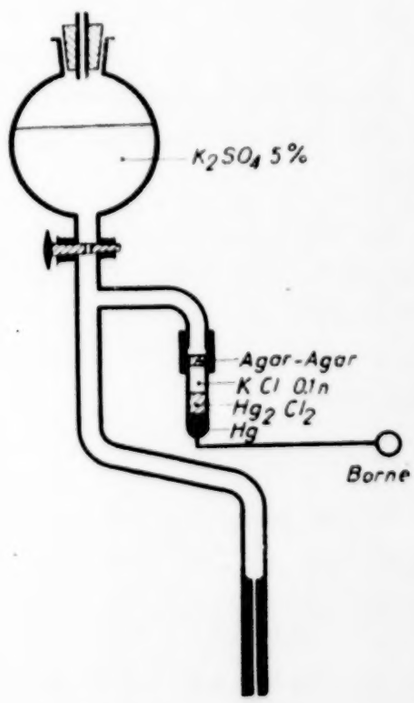


Fig. 8. Electrode auxiliaire pour titrages potentiométriques.

[11] On réalise très facilement de telles capacités au moyen de condensateurs électrolytiques tels que ceux utilisés en radio-technique.

[12] De l'ordre de 10,000 ω, par exemple.

Le dispositif de mesure à amplificateur présente les avantages suivants:

1. les courants à détecter au terme du titrage sont plus intenses que lors de l'exécution d'un titrage par le procédé simple décrit plus haut;
2. la constante de temps du circuit peut être choisie très faible et ne dépend pas, des caractéristiques de la solution analysée;
3. la résistance de la solution analysée et de l'électrode de comparaison peut être très grande (de l'ordre de 500,000 ω, par exemple).

4. *Electrode de comparaison*

L'électrode de comparaison dessinée à la Fig. 8 nous a donné les meilleurs résultats avec un montage à amplificateur[13]. Cette électrode élimine l'emploi des siphons à liquide bloqué; après chaque analyse il suffit de laisser couler environ 1 ml de solution par le tube effilé T, l'électrode est prête pour un nouveau titrage.

III. APPLICATION A LA TITRIMÉTRIE CONDUCTOMÉTRIQUE

1. *Méthode de mesure*

En titrimétrie conductométrique, on détermine les variations de conductivité χ de la solution analysée en fonction du volume x de réactif ajouté.

Le terme du titrage est indiqué par une discontinuité dans l'évolution de la fonction $\chi = h(x)$.

La Fig. 9a représente un exemple de diagramme obtenu: le terme du titrage est indiqué pratiquement par un minimum de conductivité[14].

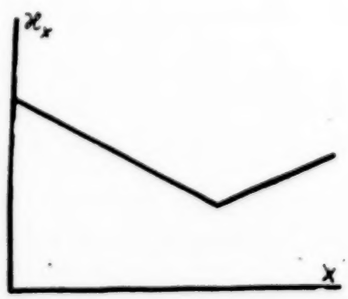


Fig. 9*a*. Courbe traduisant l'évolution de la conductivité d'une solution au cours d'une titrage.

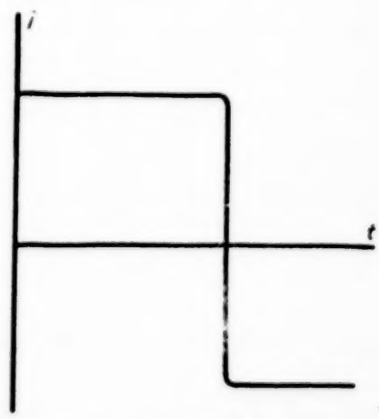


Fig. 9*b*. Variations du courant traversant l'appareil M lorsque la conductivité varie suivant le graphique de la Fig. 9*a*.

[13] Pour éviter la cristallisation, le liquide de jonction est une solution de sulfate de potassium non saturée en sel à la température ordinaire.

[14] Il faut remarquer cependant que le minimum de conductivité peut différer notablement du terme exact du titrage. Nous reprendrons cette question dans un prochain article.

Pour appliquer à cette technique d'analyse le procédé décrit précédemment, il faut transformer la mesure de conductivité en une mesure de force électromotrice. Dans ce but, il faut alimenter la cellule de conductivité à courant constant. On place en série avec la cellule de conductivité *une résistance* **R** *de grande valeur* vis-à-vis de l'impédance de la cellule de mesure, le courant traversant la cellule de conductivité est alors pratiquement constant.

Pour éviter les phénomènes de polarisation le dispositif de mesure est alimenté *en courant alternatif*. Il y a donc lieu d'utiliser le montage schématisé à la Fig. 6, la cellule de conductivité étant branchée aux bornes A et B. Ce dispositif de mesure est alimenté sous une tension alternative de l'ordre de 100 volts à une fréquence de l'ordre de 50 à 1000 périodes par seconde. La résistance R est telle que la tension E aux bornes de la cellule de mesure soit de l'ordre de quelques volts.

L'allure des variations du courant i traversant l'appareil de mesure M au cours du titrage s'obtiendra en traçant la courbe dérivée de la fonction représentée à la Fig. 9a (formule simplifiée $i = C\frac{dE}{dt}$). *Le terme du titrage est indiqué directement à l'opérateur par une inversion du sens du courant* i *traversant l'appareil M* (Fig. 9b).

2. *Précision de la méthode de mesure*

La sensibilité du dispositif de mesure est limitée par la stabilité de la tension d'alimentation du dispositif de mesure. En effet, toute fluctuation de la tension d'alimentation agit sur l'appareil de mesure M comme une variation de conductivité de la solution analysée. *Pratiquement*, comme nous le verrons plus loin, la tension d'alimentation peut être stabilisée à 0.01 % de la valeur nominale. Dans ces conditions de stabilisation il est possible de déceler des variations relatives de conductivité de l'ordre de 0.02 %.

Pour que le procédé de mesure soit applicable, il faut que l'addition d'une goutte de réactif, au terme du titrage, provoque une variation de 0.02 % de la conductivité de la solution examinée.

Au terme du titrage, il se produit alors une variation

$$\Delta E = E \times \frac{0.02}{100} \text{ volts} \qquad (8)$$

dans l'amplitude de la force électromotrice E aux bornes de la cellule de conductivité.

Pratiquement, l'amplitude E de la tension alternative aux bornes de la cellule de mesure ne peut dépasser 5 v; en effet, pour des tensions supérieures à cette valeur il se produit des fluctuations de conductivité qui rendent impossible l'exécution d'un titrage[15]. Pour la valeur $E = 5$ volts la relation (8) donne

$$\Delta E = 5 \times \frac{0.02}{100} = 0.001 \text{ volt}$$

[15] Il est même préférable de réduire E à 1 volt par exemple.

Pour calculer *l'intensité minimum* du courant i traversant l'appareil M dessiné à la Fig. 6, il est nécessaire de connaître la valeur de la fonction $\frac{dE}{dt}$ correspondant à une variation de $\Delta E = 0.001$ volt.

Pour faire ce calcul, nous admettrons que la variation $\Delta E = 0.001$ volt correspondant à l'addition d'une goutte de réactif se produit en moins d'une seconde[16].

Dès lors $\frac{dE}{dt} = \frac{0.001}{1}$ volt/sec et le courant i traversant l'appareil M, au terme du titrage, est donné par la relation $i = \frac{0.001}{1} \times C$ (C exprimé en farads).

Par exemple, pour $C = 100\ \mu F$, l'addition d'une goutte de réactif, au terme du titrage, est indiqué par le passage d'un courant i d'intensité égale à

$$\frac{0.001}{1} \times 100 \times 10^{-6} = 10^{-7} \text{ ampère.}$$

Cette valeur correspond à l'intensité minimum du courant que l'appareil de mesure M doit détecter *lorsque l'addition de* réactif provoque une variation de conductivité de 0.02 %.

Ce calcul montre que, pratiquement, il peut être avantageux d'amplifier la force électromotrice E existant aux bornes de la cellule de mesure avant de l'appliquer au système de détection. Les courants à mesurer sont alors plus intenses et la constante de temps du circuit de détection devient indépendante de la résistance de la solution analysée. Cependant il est alors nécessaire que la stabilité de l'amplificateur soit aussi grande que celle du dispositif d'alimentation de la cellule de mesure.

3. *Dispositif de mesure*

Des résultats établis plus haut il résulte qu' il y a lieu de disposer d'une source de courant alternatif aussi stable que possible. Deux voies différentes peuvent être suivies pour atteindre ce résultat :

a. *Stabiliser la tension alternative fournie par le secteur.*

Il est facile avec certains dispositifs[17] d'assurer la stabilité de la tension alternative à 0.1 % de la valeur nominale.

b. *Alimenter un oscillateur à lampe au moyen d'une tension continue stabilisée.*

On utilise comme générateur d'une tension continue[18] stable un groupe trans-

[16] Si l'agitation est suffisante, la solution peut être considérée comme homogène une seconde après l'addition d'une goutte de réactif.

[17] Pour la description de ces dispositifs nous renvoyons le lecteur, par exemple, à l'ouvrage de GRANIER, *Les Régulateurs*. Paris, 1939.

[18] Comme générateur de tension continue stable on peut évidemment utiliser une batterie de piles ou d'accumulateurs.

formateur-redresseur et on stabilise la tension continue ainsi produite au moyen de tubes au néon. En utilisant deux étages de stabilisation, il est possible de réduire les fluctuations de tension à environ 0.01 % de la valeur nominale (Fig. 10)

Pour engendrer une tension alternative, il suffira d'alimenter au moyen du dispositif précédent un oscillateur à lampes. La fréquence de cet appareil sera réglée à 200–300 périodes par seconde, par exemple.

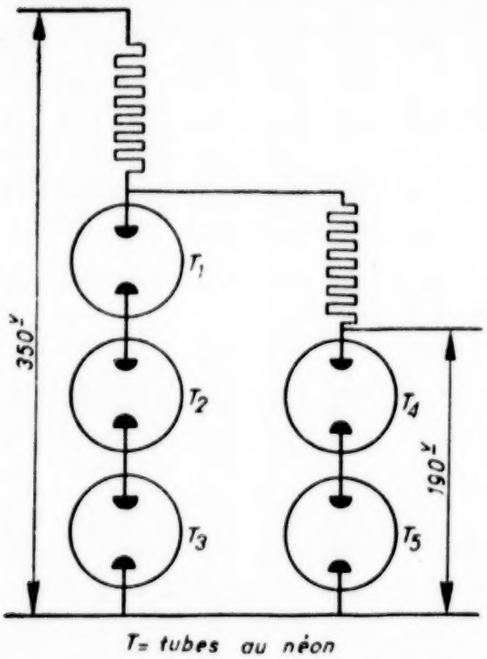


Fig. 10. Dispositif de stabilisation d'une tension continue.

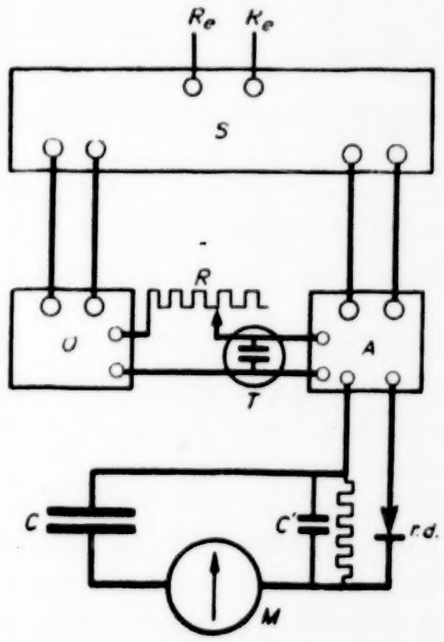


Fig. 11. Dispositif de mesure pour titrages conductométriques.
R_e–R_e: réseau d'alimentation; S: alimentation en courant continu (stabilisée par tubes à atmosphère gazeuse); O: oscillateur à 200 per/sec.; T: cellule de conductivité en série avec la résistance R; A: amplificateur à un étage (courant alternatif); r.d: redresseur au sélénium; c-c': condensateurs; M: microampèremètre.

Comme nous l'avons vu plus haut, il est intéressant d'amplifier la force électromotrice existant aux bornes de la cellule de conductivité avant de l'appliquer au système de détection. Le générateur de tension stabilisée alimentera également l'amplificateur utilisé à cette fin. L'ensemble des divers organes du dispositif de mesure est representé schématiquement à la Fig. 11.

4. *Cellule de conductivité*

Au cours de l'exécution d'un titrage toute variation de conductivité doit être détectée immédiatement par le dispositif de mesure. Le liquide étudié doit donc circuler continuellement dans la cellule de mesure. Un type d'appareil répondant à cette condition est représenté à la Fig. 12a, la position de la cellule de mesure dans le vase à réaction est indiquée à la Fig. 12b.

Afin de réduire *au minimum les fluctuations de conductivité* résultant d'une modification de l'allure du champ électrique entre les deux électrodes, il y a lieu de tenir compte des remarques suivantes :

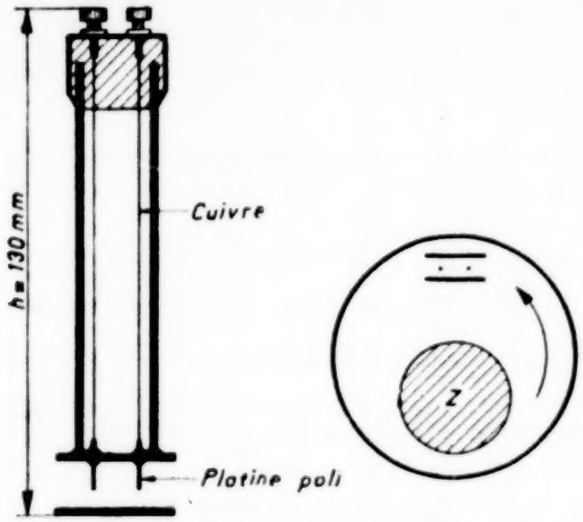


Fig. 12*a*. Type de cellule indicatrice pour titrage conductométrique.
Fig. 12*b*. Vue en plan montrant la disposition de le cellule de mesure dans le vase à réaction et la zone d'addition au réactif.

1. Pour le type de cellule dessiné à la Fig. 12a, l'allure du champ électrique entre les deux électrodes varie légèrement avec la position de la cellule dans le vase à réaction. Il y a donc lieu de disposer la cellule de mesure assez loin des parois du vase à réaction (10 à 20 mm, par exemple).

   De même la cellule de mesure doit plonger assez profondément dans le vase à réaction ; les modifications de la surface du liquide dues à l'agitation mécanique ne provoquent plus, dans ces conditions, des fluctuations de conductivité perceptibles avec le dispositif de mesure.
2. Les particules solides précipitées au cours d'une réaction modifient légèrement l'allure du champ existant entre les deux électrodes. Il en résulte de légères fluctuations de conductivité que l'on réduit au minimum en agissant sur la structure du précipité. On s'efforcera d'obtenir des précipités à grains fins et même, éventuellement, des solutions colloïdales.
3. A l'ébullition, des bulles de vapeur se forment à la surface des électrodes ; il se produit alors des fluctuations de conductivité. Dans l'exécution d'un titrage on veillera donc à ne pas atteindre le point d'ébullition de la solution examinée.

En terminant, nous tenons à exprimer notre gratitude à Monsieur le Professeur ERCULISSE, qui a bien voulu mettre à notre disposition ses laboratoires de l'Université et à Monsieur le Professeur JULIARD qui nous a aidé de ses conseils dans l'élaboration et la rédaction du présent travail.

RÉSUMÉ

La nouvelle méthode que nous proposons permet la mesure directe de la *„vitesse d'évolution"* $\frac{dE}{dt}$ d'une force électromotrice.

L'application de cette technique à la titrimétrie électrométrique permet ***la détection directe et précise du terme d'un grand nombre*** de titrages potentiométriques, conductométriques et même ampérométriques.

SUMMARY

The new method that we propose permits direct measurements of the *speed of evolution* $\frac{dE}{dt}$ of an electromotive force.

The application of this technique to electrometric titrations allows us to *detect directly and accurately a great number* of potentiometric, conductometric, and even amperometric titrations.

ZUSAMMENFASSUNG

Die neue von uns vorgestellte Methode ermöglicht die direkte Messung der *Entwicklungsgeschwindigkeit* $\frac{dE}{dt}$ einer elektromotorischen Kraft.

Die Anwendung dieser Technik auf elektrometrische Titrierungen ermöglicht *die direkte und exakte Feststellung einer grossen Anzahl* potentiometrischer, konduktometrischer und selbst amperometrischer Titrierungen.

Reçu le 3 juin 1946

SEMI-MICRO DOSAGES GRAVIMÉTRIQUE ET VOLUMÉTRIQUE DE LA SILICE

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

GÉNÉRALITÉS

Sous forme colloïdale libre ou sous forme d'ion SiO_3^{--}, la silice donne, avec la plus grande facilité, en milieu acide dilué, l'acide silicomolybdique bien connu. Celui-ci est le réactif d'un grand nombre de bases minérales et organiques avec lesquelles il donne des précipités jaunes plus ou moins insolubles, de formule générale

$$[Si\,(Mo_2O_7)_6]\,H_8\,(B)_4 + 4\,H_2O,$$

dont les poids moléculaires sont très grand vis-à-vis de celui de la silice. Nous avons retenu jusqu'ici les corps dans lesquels B représente l'hexaméthylène-tétramine, l'antipyrine. le pyramidon, la pyridine, l'hydroxy-8 quinoléine et le cation de diverses cobaltiammines. La présente note comprend le résumé des dosages à l'échelle semi-micro que l'on peut effectuer avec l'hexaméthylène-tétramine, corps pouvant être obtenu très pur, cristallisé, peu coûteux et non toxique.

LIQUEUR ÉTALON DE SILICE

Du quartz pur, en poudre, est soumis à la fusion alcaline dans un creuset de nickel; la masse, reprise par l'acide chlorhydrique, donne une liqueur qui est dialysée à trois reprises. La silice résultante est calcinée à 800°. Elle ne fournit aucun résidu après attaque dans le creuset de platine par l'acide fluorhydrique C'est cette silice qui est pesée, attaquée par le mélange soude-carbonate de sodium pour constituer la liqueur étalon gardée dans un vase de verre paraffiné. Le titre est d'ailleurs contrôlé par la méthode gravimétrique usuelle après double insolubilisation. On peut aussi la conserver dans un vase de verre nu si l'on a soin d'amener son p_H vers 10, avec l'acide acétique, qui ne gênera pas dans la suite du dosage.

FORMATION DU PRÉCIPITÉ DE SILICOMOLYBDATE

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 10 mg de silice. Un volume connu, par exemple, 5 ml, est placé dans un ballon de 100 ml en pyrex avec 1 ml de

solution de molybdate d'ammonium à 10 % récemment préparée. On ajoute progressivement de l'acide acétique cristallisable jusqu'à ce que le p_H de la liqueur s'établisse au voisinage de 3. Le contrôle est effectué avec une goutte d'indicateur universel ou avec une touche sur papier au bleu de bromothymol. La coloration jaune commence le plus souvent à se manifester à froid. On rend quantitative la formation d'acide silicomolybdique en chauffant le ballon fermé par un bouchon, pendant une dizaine de minutes, au bain-marie, de telle sorte que la température intérieure du ballon ne s'élève pas au-dessus de 65°. Après refroidissement sous l'eau du robinet, on verse 2 ml de solution aqueuse d'hexaméthylène tétramine à 100 g par litre de solution. Il se forme immédiatement un précipité jaune que l'on abandonne pendant un quart d'heure dans une glacière pour faciliter son rassemblement. Ce précipité a pour formule

$$[Si\,(Mo_2O_7)_6]\,H_8\,(C_6H_{12}N_4)_4,\,4\,H_2O = 2492.$$

Il ne grimpe pas après les filtres et n'adhère pas aux parois des vases. Son analyse a été faite en trois temps :

a. Séché à 80°, il perd 5, 77 % de son poids en un quart d'heure, ce qui correspond exactement à 8 H_2O. Il reste donc l'ensemble :

$$SiO_2 + 12\,MoO_3 + 4\,C_6H_4N_{12} = 2348.$$

b. En portant le résidu à 600° dans les conditions données plus loin, la matière organique se détruit. Le nouveau résidu, peu hygroscopique, correspond rigoureusement à la formule

$$SiO_2 + 12\,MoO_3 = 1788.$$

c. Enfin, une calcination à 1200° permet de sublimer l'anhydride molybdique. Il reste $SiO_2 = 60$. On s'assure de la pureté de cette silice par l'épreuve fluorhydrique habituelle.

MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

Le précipité jaune de silicomolybdate d'hexaméthylène tétramonium est recueilli sur un filtre sans cendre (DURIEUX No. III, étiquette rouge), lavé à trois reprises avec 10 ml de solution précipitante diluée au dixième (10 g d'amine par litre), puis avec 5 ml d'alcool absolu. Après séchage partiel à l'étuve maintenue à 100°, on procède à la calcination dans un creuset de porcelaine taré. Pendant l'inflammation du papier, il se dégage une odeur écoeurante (opérer dans une hotte fermée). Il se forme parfois des particules charbonneuses sur la partie supérieure du creuset ; on les fait disparaître, comme d'habitude, en chauffant le creuset incliné. Le précipité ne doit pas être chauffé au-dessus de 600° (bec BUNSEN non soufflé ou four à résistance), sinon, on observe des pertes d'anhydride molybdique. Les paillettes sont jaunes à chaud et blanches à froid.

$$\text{Facteur F pour } SiO_2 = 0.0335 ;\ \log F = \bar{2}.52504.$$

Le nettoyage du creuset se fait mécaniquement ; avec certaines porcelaines, on observe que son fond est devenu légèrement gris, mais après une quarantaine de dosages dans le même appareil, la modification de poids n'excède pas 1 mg. La durée totale de l'opération est 1 h 50. Une même personne peut conduire simultanément 4 dosages en 3 heures.

L'erreur relative atteint couramment 1/200, sauf si l'on descend à une prise d'essai de 1 mg de silice ce qui correspond à peu près à une pesée finale de 30 mg et si l'on opère avec une balance ordinaire sensible au 1/10 de mg. Pour les quantités de silice comprises entre 1/10 de mg et 2 mg, la méthode microchimique s'impose et s'avère avantageuse. La technique utilisée n'offre rien de nouveau ; les détails opératoires sont consignés dans la monographie de F. HECHT et J. DONAU (*Anorganische Mikrogewichts-Analyse*, Vienne 1940). Le développement de la coloration jaune, la précipitation, le lavage et la calcination s'effectuent alors dans un creuset de porcelaine muni de la baguette filtrante d'EMICH de même substance.

La méthode précédente a été jusqu'ici appliquée au dosage de verres ternaires (silicium-calcium-sodium), de lessive de soude conservée dans des flacons de verre, de duralumin, d'eau minérale et de diverses rivières, de cendres végétales et surtout de crachats de malades atteints de silicose.

L'acide phosphorique, l'acide arsénique et le titane gênent le dosage. Des essais systématiques sont poursuivis actuellement pour rendre la méthode valable en présence de ces substances.

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE

Nous allons ramener le dosage de la silice à un titrage iodométrique particulièrement avantageux.

La silice à doser est engagée, comme il est dit ci-dessus, sous forme de silicomolybdate d'hexaméthylène tétramonium. Or, l'hexaméthylène tétramine est capable de subir, en milieu légèrement acide, une hydrolyse totale en aldéhyde formique et ammoniaque :

$$C_6H_{12}N_4 + 6\ H_2O = 6\ H\text{-}CHO + 4\ NH_3.$$

L'aldéhyde formique, comme tous les aldéhydes peut fournir une combinaison bisulfitique :

$$H\text{-}CHO + SO_3HNa = CH_2OH\text{-}SO_3Na,$$

sur laquelle ne réagit pas l'iode, tandis qu'il oxyde le bisulfite en excès. Si donc, après avoir enlevé cet excès, on détruit la combinaison bisulfitique avec un corps basique, l'iode pourra réagir, cette fois sur le bisulfite combiné :

$$I_2 + H_2O = 2\ IH + O,$$
$$SO_3HNa + O = SO_4HNa.$$

De l'ensemble de toutes ces réactions, on déduit qu'une molécule de silice

correspond à 4 molécules d'hexaméthylène tétramine, puis à 24 molécules d'aldéhyde formique, enfin, à 48 atomes d'iode. Tous calculs faits :

1 mg de silice équivaut à 8 ml d'iode en solution décinormale.

Avec un facteur d'analyse aussi intéressant, il est évidemment possible de doser des traces de silice. Actuellement, la méthode n'a pas encore été utilisée au-dessous de $^1/_{10}$ mg de SiO_2.

Mode opératoire

Le précipité jaune de silicomolybdate est formé comme il est dit ci-dessus; on le filtre sur un petit creuset à rondelle frittée No 3 ou sur un creuset de GOOCH ou sur un papier sans cendre ou enfin, on l'envoie dans un microbécher et l'on absorbe le filtrat et les eaux de lavage avec une baguette filtrante. Le lavage se fait comme il est indiqué précédemment. Le microcreuset filtrant et son contenu sont introduits dans un ballon à distiller de 300 ml à large goulot (modèle servant à l'analyse des goudrons), contenant 50 ml d'eau distillée et 1,5 g à 2 g d'acide tartrique pur. On fait barboter dans le liquide 500 ml de vapeur d'eau. Le distillat est recueilli dans un erlenmeyer contenant 25 ml d'une solution de bisulfite du commerce (5 ml de liqueur pour 200 ml d'eau distillée). La distillation étant achevée, on place dans l'erlenmeyer quelques gouttes d'empois d'amidon, puis on fait couler l'iode décinormal jusqu'à virage.

On ne tient pas compte du nombre obtenu. Dans l'erlenmeyer, on ajoute alors 2 à 3 g de bicarbonate de sodium pulvérisé; on agite fortement jusqu'à décoloration, puis on verse de nouveau l'iode décinormal, très lentement, jusqu'à coloration persistante. Il faut agiter énergiquement vers la fin du dosage. La durée totale de l'opération est 2 heures et l'erreur relative s'établit au voisinage de $^1/_{100}$.

Comme variante, on peut faire la précipitation initiale avec un volume connu d'hexaméthylène tétramine titrée (par simple pesée) et doser le surplus de cette base dans le filtrat, le précipité étant négligé. Dans ce cas, le nombre de ml d'iode décinormal nécessaire pour faire le deuxième virage multiplié par 0,000125 donne la quantité de silice. Cette méthode est un peu moins précise que l'autre.

Le dosage acidimétrique de l'ammoniaque formée au cours de l'hydrolyse est aussi très exact mais le dosage iodométrique du formaldéhyde est bien plus avantageux.

RÉSUMÉ

L'auteur donne les résultats éprouvés par trois années de pratique, concernant un dosage de traces de silice.

Celle-ci est transformée en silicomolybdate complexe avec l'hexaméthylène tétramine. Calciné suivant des précautions spéciales, le précipité abandonne un résidu de $SiO_2 + 12\ MoO_3$ pesant environ 30 fois plus que la silice mise en oeuvre.

Le dosage de l'hexaméthylène tétramine engagée pouvant se faire volumétriquement par l'iode, il y a là un moyen de titrer la silice engagée après destruction hydrolytique du précipité de silicomolybdate. Ces méthodes n'ont été jusqu'ici appliquées qu'à des solutions contenant de la silice libre ou des silicates alcalins.

SUMMARY

The author furnishes results checked by three years of practice, concerning the measurement of traces of silica.

This is transformed into a complex silicomolybdate by means of hexamethylenetetramine.

Treated with special precautions the precipitate yields a residue of $SiO_2 + 12MoO_3$, weighing about thirty times more than the starting silica.

Since the titration of the hexamethylenetetramine used can be done by means of iodine, we have here a means of titrating the silica used after destroying hydrolytically the precipitate of silicomolybdate.

These methods have so far been applied only to solutions containing free silica or alkali-silicates.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser teilt die durch eine dreijährige Praxis erprobten Resultate mit, die er bei der Bestimmung von Siliciumspuren erzielt hat.

Letztere wird in eine Verbindung mit Hexamethylentetramin verwandelt.

Wird das Präzipitat ganz besonders vorsichtig kalziniert, so bleibt ein Rückstand $SiO_2 + 12MoO_3$, welcher ca. 30 Mal schwerer wiegt als das in der Praxis verwendete Silicium.

Da die volumetrische Bestimmung des verwendeten Hexamethylentetramins mit Jod durchgeführt werden kann, ist es möglich, nach vorheriger hydrolytischer Vernichtung des Silikomolybdatpräzipitates, das verwendete Silicium zu titrieren.

Diese Methoden wurden bis jetzt nur für Lösungen angewandt, die freie Silicium oder alkalische Silikate enthielten.

Reçu le 13 juin 1946

GENERAL REVIEW OF THE PRESENT POSITION OF QUANTITATIVE SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

by

J. GILLIS

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Gand (Belgique)

If we limit ourselves to that part of the electromagnetic spectrum which lies between 2000 and 8000 Å, we shall find a definite tendency for the elimination of the photographic process for the recording of spectra, in quantitative spectrographic analysis. Photoelectric cells (electron multiplier tubes or GEIGER-MÜLLER tubes) are being substituted for the photographic plate or film, this permitting direct measurement of the spectral lines by means of the corresponding photoelectric currents.

This change in the receiver has been accompanied by the substitution of spectrographs with concave gratings for spectrographs with prisms, which have generally been used to the present time.

The results obtained by these new methods show that they have already passed beyond the experimental stage as regards the analysis of light alloys with spectra relatively poor in lines. For iron, in the form of castings and steel, it will be necessary to make special spectrographs with gratings which will give sufficient dispersion to allow of the application of photoelectric methods for the simultaneous determination of a considerable number of elements. Large smelting works are interested in the development of this new process mainly because it means a considerable saving of time; but it is evident that this new departure might well become the starting point of a veritable revolution in quantitative spectral analysis.

The following remarks may enable chemists to become familiar with the present state of development of the instruments and methods used in spectrographic analysis. At the same time they constitute a selective bibliographic documentation on the subject.

I. PHYSICAL BASIS OF SPECTROGRAPHY AND CHOICE OF LINES FOR ANALYSIS

The most sensitive lines of the elements have been collected by W. F. MEGGERS[1] in an table containing the symbols for the terms of the stationary states of the electrons, as well as the corresponding frequencies and the ionization potentials. By means of this table it is possible to find at once the physical basis of the most sensitive line of the neutral atom of the element to be investigated or determined, the table is therefore a most useful addition to the classical tables of H. KAISER[2] or G. R. HARRISON[3].

MEGGERS and SCRIBNER[4] have published a general list of all articles dealing with spectral analysis between 1920 and 1939. The 1500 articles which it contains have been summarized systematically by E. S. HODGE[5], with a view to drafting a compendium of pairs of analysis lines and their respective experimental conditions. In 1944 the HARRY W. DIETERT Co[6] already had at its disposal more than 500 tabulated documents giving, among other things, the following particulars: instrument used; type of emission source; voltage; amperage or kW; inductance (mh); capacity (f); distance between electrodes (in mm); material of upper electrode; material of lower electrode; width of slit in mm; time of exposure (pre-exposure time and exposure time in seconds); type of sector or neutral filter; type of photographic plate; developer; developing time (in minutes); temperature (°C); method of calibration; buffer used; particulars of lens and the nature of the projection, as well as any other relevant remarks, e.g., on the preparation of the sample, etc.

The publication of the above-mentioned "Compendium" had been announced for some date after Jan. 31, 1944; unfortunately, however, it has not been possible up to the present to give effect to this. Nevertheless, this work of compilation is to be considered as of great importance and usefulness for those engaged in the application of quantitative spectrographic analysis. The firm in question may make this documentary work available, to those interested, at an early date.

2. SPECTROGRAPHS WITH CONCAVE GRATINGS

In anticipation of the construction of spectrographs with adequate gratings for spectrographic analysis by photoelectric methods, H. G. BEUTLER[7] has given a detailed account of the theory underlying the construction of these instruments. M. F. HASLER and H. W. DIETERT[8] announce the construction of a direct-reading grating spectrometer of short focal length in order to ensure greater stability of dimensions combined with adequate dispersion and resolution. This year a two-meter grating spectrograph for spectrochemistry is brought on the market by the A. R. L. DIETERT Applied Research Laboratories. The construction of a grating spectrograph with long focal distance, for industrial use, had already been accomplished, in 1942, by R. F. JARREL[9]; in the same year Messrs BAUSCH and LOMB built a spectrograph of fabricated steel, after a design by J. W. FORREST and W. H. STRAAT[10], producing a spectrum with a total length of 1.4 m for lines of the first order, ranging from 2100 to 8000 Å.

3. TYPES OF EMISSION SOURCES

Sources of emission should be constant and easily reproducible. In this respect, the flame of the type produced by LUNDEGARDH[11] is especially suitable for the analysis of solutions. By means of an acetylene-air burner, under constant pressure, into which is passed a spray of the solution to be analyzed, LUNDEGARDH

achieved the direct determination of alkaline and alkaline-earth metals, as well as of copper, with the aid of a monochromator and a photoelectric cell.

A thesis by S. D. BOON[12] describes an improved continuous vaporizer for the production of an extremely stable spray, and the successful determination of potassium and sodium, by means of apparatus including a flame, an optical filter and a photelectric cell.

The condensed spark controlled as described by FUESSNER[13] constitutes a source of excitation much used in industry. Its reproducibility is satisfactory; its stability, the subject of a study by S. LEVY[14], has been checked by the relative intensities of the lines emitted by the discharge of the spark into the air.

KAISER[15] in Germany, and FOWLER and WOLFE[16] in the United States have shown that FUESSNER's spark generator may be replaced by a number of electrical circuits, eliminating the mechanical interrupter; a spark so produced shows similar characteristics.

Slight modifications to FUESSNER's apparatus have also been introduced by H. KAISER and M. SOHM[17] and by S. F. SIMPSON[18], who irradiate the auxiliary gap by means of ultra-violet light.

We should also mention here that the utilization of the power of the terminals ("Lockspitze") considerably improves the regularity with which the spark is discharged in air[19].

A comparative study of the two — photographic and photoelectric — procedures has been made by G. THANHEISER and J. HEYSE[20], using the flame and the spark as sources of emission. The results of the two methods, as regards accuracy and reproducibility, were of the same order, even at that time (1939).

The continuous arc, the high temperature of which is apt to cause distillation, is not quite as constant a source of emission as those described above. It has, however, been the subject of a series of studies, e.g., by R. BRECKPOT and pupils[21].

Arcs interrupted by mechanical means (GERLACH[22]) or by means of a high tension and high frequency spark (PFEILSTICKER[23]) yield equally valuable results, and may be recommended highly on account of their extremely great sensitivity, and the comparative freedom from spectral background. R. SCHMIDT and A. SCHURINGA[24], in a recent publication, give a detailed description of a circuit using the interrupted d.c. arc. Oscillograms are given, showing the performance of the recommended circuit; the arc is ignited by a spark from a TESLA coil, with circuit characteristics recommended by PFEILSTICKER[25]. The quantitative determination of halogens (except fluorine), of S and of Se, and of hydrogen in solid bodies, is possible by this method.

The difference between the arc and the spark is not so easy to define as one might think at first sight. M. F. HASLER and H. W. DIETERT[26] have given a clear exposition of it in a useful article, illustrated by a large number of oscillograms; they describe a novel source unit which gives a wide range of discharge conditions, giving a variety of sources from spark-like to arc-like in characteristics.

This new apparatus, called the "Multisource Unit", is considered in the United

States as a great improvement in electrical circuits, giving a perfectly reproducible light source. J. CONVEY[27] describes it as the "last word" in spectrographic analysis; the "British Non-Ferrous Metals Research Association" refers to it as "a general purpose source unit for the spectrographic analysis of metals and alloys".

The method of emission by means of the high voltage alternating arc of O. S. DUFFENDACK and R. A. WOLFE[28] can be described as an arc with certain sparklike characteristics.

A study by M. F. HASLER and J. W. KEMP[29] has been published recently, describing the possibilities of the new emission apparatus (Multisource Unit) in the analysis of different iron alloys, aluminium, magnesium, and zinc.

4. TYPE, SHAPE AND POSITIONING OF ELECTRODES

H. KAISER and M. SOHM[30], in an important article, have described the natural shape assumed by the electrodes, which it is advisable to reproduce, as far as possible, at the start of the test.

J. VAN CALKER[31] shows that the use of a carbon upper electrode gives excellent results in the analysis of alloys with three components, the improvement is attributed to a decrease in atmospheric oxidation. R. SCHMIDT[32] stresses the importance of the dimensions of the electrodes and their influence in increasing the intensity of the lines in the case of ternary alloys. The use of a carbon upper electrode of suitable shape and dimensions may contribute to a more satisfactory result in these cases. The distance between the electrodes must also be kept constant during the period of excitation; the gap may be controlled with the aid of a projection of an enlarged picture of the electrodes upon a screen.

The use of carbon electrodes is very useful in the analysis of solutions; this was first pointed out by RIVAS[33] and the method has been frequently applied since. The absorption of the solution by graphite is facilitated by heating the electrodes beforehand in a muffle furnace to 900—1000° C, as recommended by H. A. SLOVITER and A. SITHIN[34]. TROMBE, FOEX, and BARDET[35] and R. SCHMIDT[36] purify the carbon rods by raising them to a high temperature by short circuiting a current of high amperage. It has also been recommended that the carbon rods should be impregnated with a concentrated salt solution by G. HEYNE and F. SCHAEFFER[37].

Another method advised is the replacement of the rather costly carbon electrodes in spectrographic analysis, by layers of "Eloxal" deposited either on aluminium or on magnesium[38].

In order to obtain samples as homogeneous as possible, R. E. NUSBAUM, D. L. FRY, and J. W. HACKETT[39] recommend the preparation of briquettes for the analysis of steels; C. J. NEUHAUS[40] describes the use of pressed pellets for the analysis of nickel alloys.

5. THE PHOTOGRAPHIC PROCESS

Photographic plates are still used frequently in quantitative spectrographic analysis. The use of cinemotograph films has been advocated by F. ROHNER[41] at the Neuhausen Aluminium Works; it is claimed that they have a rather more uniform emulsion than photographic plates. Photographic methods have an advantage in that the plate or film integrates, over a given time, the sum of weak and variable radiation; the precise measurement of the density of the lines is possible, after development, by means of a microphotometer. Unfortunately, however, the relation between the density of a line and the intensity which produced it is a far from simple one (SCHWARZSCHILD's factor); the absence of reciprocity between the intensity of the incident light and the duration of the exposure gives rise to considerable difficulty. In addition, it is impossible to reproduce exactly, from plate to plate, the same conditions of development. This means that calibration (determination of the contrast factor) of each plate or film is necessary.

ROHNER has calibrated his films by using a neutral filter, which permits the passage of light intensities of nominal values of 100 % and of 4 %, thereby providing two fixed points, the densities of which determine the slope of the blackening curve.

VINCENT and SAWYER[42], in the analysis of steels, make use of the relative intensities of a certain number of previously selected lines, from which they determine the contrast factor of each plate. G. H. DIEKE and H. M. CROSSWHITE[43] have made a close study of the relative intensities of the iron lines as a function of the conditions of excitation.

R. BRECKPOT[44] used a stepped sector to obtain the slope of the blackening curve for each spectrum. This method gives excellent reproducibility also when an interrupted arc is used, as recently demonstrated by SCHMIDT[45].

R. CASTRO[46] gave a detailed summary of the various photographic methods and of their practical applications to the quantitative analysis of metal alloys.

There is, however, a definite tendency towards improvement of the properties of photographic emulsions used in quantitative spectrographic analysis. Both E. M. AMSTEIN and D. R. BARBER[47] have described recent results by Messrs KODAK in this field.

The photographic process has a great advantage in that it gives a record by which subsequent control tests may be judged. It requires, however, a certain number of time-consuming manipulations, which prolong the duration of the analysis. HASLER and DIETERT[8] estimate that the following periods, in minutes, are necessary for the determination of a number of elements:

Number of elements to be determined:

	1	2	3	5	6	8	10
By photographic process:	8.3	8.7	9.1	9.9	10.3	11.1	11.9
By photoelectric process:	2.3	2.35	2.4	2.5	2.55	2.65	2.7

6. PHOTOELECTRIC METHODS

Since 1939, photoelectric tubes for the secondary emission of electrons, called electron multipliers, have been developed to such an extent that their photoelectric sensitivity has reached 0.2 milliampere per lumen.

The electron multiplier RCA 931 can be used down to 4000 Å while the C 7045 tube, with an envelope transparent to ultra-violet light, is suitable for wavelengths down to the 2000 Å region.

In 1944 BOETTNER and BREWINGTON[48], in a WHEATSTONE bridge arrangement, used two RCA. 931 multipliers, one of which received the light from a line of the element to be determined, and the other the light from an homologous line of the main component of the material. By regulating the voltages applied to the two cells, it was possible to maintain the bridge in equilibrium and to draw a curve of the difference between the two voltages as function of the logarithm of the concentration of the element to be determined. This curve in most cases has the form of a straight line, even for a relatively great range of concentrations.

NASHTOLL and BRYAN[49] recently published an article describing the analysis of eight different elements in magnesium alloys, namely, Al, Zn, Mn, Si, Cu, Ni, Fe, and Pb. They state that these eight analyses may be effected by operating the spark for a total period of 4 minutes, and by direct comparison between the intensity of the lines of the element to be determined and a line from the major component. By this method, one man could produce in one hour the analytical results of 10 samples, with an accuracy equal to that of the customary spectrographic methods. They used an RCA multiplier, type 1 P 28.

DIEKE and CROSSWHITE[50] have made a study of the possibilities of electron multipliers in quantitative spectrographic analysis, and conclude as follows: "We believe that an instrument as described here gives results superior in almost all respects to the photographic methods". They have also investigated the phenomenon of fatigue shown by these cells.

We may also mention the use of these electron multipliers by RANK, PFISTER, and GRIMM[51] in their studies of RAMAN spectra. Messrs LEEDS and NORTHRUP have recently produced an instrument which gives a record of the photoelectric currents.

Mention should also be made, in this connection, of the properties of GEIGER-MÜLLER photoelectric counters, which have been the subject of a study by O. S. DUFFENDACK and W. E. MORRIS[52], and which have been used by M. F. HASLER and H. W. DIETERT[53] for the analysis of a number of elements in aluminium and iron alloys. Reproducibility of the results is good, and the counters may be graduated directly in percentages of the elements to be determined. The apparatus designed for these determinations is called the "DIETERT Quantometer", and may be considered as one of the finest instruments produced in the United States for quantitative spectrographic analysis. The same may be said of the apparatus constructed not long ago by SAUNDERSON and co-workers, of the DOW CHEMICAL Co[54],

and bearing the name of "Direct Reading Spectrometer". It comprises eleven electron multipliers, each receiving a line from one of 10 elements to be determined. The eleventh multiplier receives a line from the main component. Each of the multipliers charges a condenser during a given period of time, after which the duration of each discharge to a given potential is recorded. The duration of each discharge is proportional to the logarithm of the light intensity of each line. The differences between the duration of the discharges from the condensers corresponding to each line and to the line of the main element are proportional to the ratio of the respective light intensities.

7. ACCURACY AND REPRODUCIBILITY OF SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

Generally speaking, quantitative spectrographic analysis is concerned with extremely small quantities of matter, and, in the case of very sensitive elements, can be described as to micro-analytical method. The smallest determinable amounts are of the order of parts per million. The working range of concentrations very often extends from this lowest limit to 5% or even 10%; the best results are obtained with binary alloys, for a constituent A in a main element B.

The accuracy of results can be verified in most cases by comparing results with those obtained by ordinary chemical means or by comparison with the results on synthetic mixtures. For small percentages (e.g., less than 1%), spectrographic analysis is often to be preferred.

The reproducibility of spectrographic analysis has been the subject of investigations by H. KAISER[55] and by H. B. VINCENT and R. A. SAWYER[56], in the case of spark excitation, and by J. EECKHOUT[57] in the case of excitation by a continuous arc. The latter study relates to the determination of impurities in aluminium using a stepped sector.

The lack of homogeneity in the case of alloys, the variations in the excitation conditions and the irregularities in the photographic emulsion are largely responsible for the errors which are inherent in the method. There is good reason, therefore, for the elimination of the photographic plate or film, and for improvement in the conditions under which emission of light takes place from the light sources hitherto employed.

The use of solutions permits the elimination of errors due to the lack of homogeneity of alloys. A thesis by SCHUFFELEN[58] subjects the method of LUNDEGARDH to close examination, from the point of view of accuracy and of reproducibility. A rather less complete work by GRIGGS, JOHNSTIN, and ELLEDGE[59] deals with the value of this method for biological analysis.

As the number of elements present in the sample increases, the accuracy of quantitative spectrographic analysis may grow less, because the calibration curves established for binary mixtures, may be no longer valid. According to SBORGI and BONARA[60], the influence of other elements remains insignificant for the

determination of Mn, Ni, or Cr in steels, in the presence of a third component with a content not exceeding 5—8%. In other cases the influence is much more considerable, as was shown by PUTZMANN[61], for mixtures of the chlorides of alkali metals.

In such cases, one has to establish new calibration curves which would be valid between certain limits of concentration. Such methods are used in industry for the routine analysis of materials of the same type. The greater the similarity between the calibration samples and those to be analyzed, the more exact the results will be.

In some cases semi-quantitative analysis suffices to determine the approximate composition of a given substance. J. EECKHOUT[62] has developed a method based on the use of the stepped sector, and giving the ratio, for sixty elements, of the intensity of certain lines of the element to be determined as compared with certain selected lines from a buffer substance, either silica or copper oxide, added in a 90% proportion. By this method it is possible to identify quickly the elements present in a given powder, and also to estimate their relative amounts. In addition, it is possible, in the case of alloys, to select with confidence the most appropriate curve for use in subsequent accurate analyses, or to produce, for comparison, a synthetic mixture of composition, similar to that of the sample to be analyzed. For quick industrial tests on the slag of induction furnaces this method has given very satisfactory results[63].

8. THE POSSIBILITIES OF QUANTITATIVE SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

The LUNDEGARDH oxy-acetylene flame can be used for the detection and quantitative determination of 36 elements; it is a useful tool in biological work and in analysis of agricultural samples[64]. P. SCHLÄPPFER, H. PREIS, and S. FRATER[65] have used it for the quantitative determination of potassium and sodium in cement and concrete.

Using the condensed spark or the arc, the quantitative analysis of all metals is possible though with widely varying ranges of sensitivity and concentration. The halogens, oxygen, and nitrogen cannot be determined by this method of analysis; these metalloids, however, as well as hydrogen, can be determined in solids by means of the low voltage condensed spark (PFEILSTICKER[25]). Fluorine is the only element which cannot be detected by this method, but its determination by spectrographic means is indirectly possible, as W. PAUL and CH. KARRETH[66] have shown. Quantitative determination of sulphur in solution is also possible (O. V. BLANK and N. S. SVENTITSKII[67]) by means of lines in the 5454 Å region.

Quantitative spectrographic analysis, therefore, may be applied to almost all the elements; the most sensitive lines of unionized atoms are between 4500 and 8500 Å, while the most sensitive lines of the ions lie between 2000 and 4500 Å (HASLER and KEMP[29]).

The method owes its industrial success[68] to the fact that it is rapid and easily

adapted for routine analysis. Large foundries are using it more and more extensively for ascertaining the exact composition of the molten mass before it is cast; it is in such cases that photoelectric methods are much superior to photographic methods.

In conclusion, some references from the literature on the analysis of metals and alloys are given. F. TWYMAN[69] has published a book containing a comprehensive review of the subject; SEITH and HESSLING[70], and HESS and REINHARDT[71] describe the spectrographic analysis of Al — Zn — Mg and other alloys. JAYCOX[72] describes the analysis of copper alloys, and LEICHTLE[73] that of Admiralty brass. With regard to steel, SCHLIESSMANN[74] discusses the detection of special elements, while WOLFE and FOWLER[75] describe a method for trace elements. COUILLETTE[76] has made a study of stainless steels.

This survey does not claim to be complete; it may, however, be of assistance to those who wish to become acquainted with the present position of spectrographic analysis, and gives references to books and articles which may be of interest:

[1] W. F. MEGGERS, Notes on the physical basis for spectrographic analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 31 (1941) 39.
[2] H. KAYSER, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, Berlin 1939.
[3] Wavelength Tables. Measured and compiled under the direction of G. R. HARRISON, New York, 1939.
[4] W. F. MEGGERS AND B. F. SCRIBNER, Index to the literature on spectrochemical analysis (1920—1939), *American Soc. for Testing Materials*, 2nd edition.
[5] S. EDWISS AND HOGGE, A compendium of line pairs and operating conditions in spectrographic analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 33 (1943) 656.
[6] HARRY W. DIETERT CO., 9330 Roselaw Avenue Detroit, 4, Michigan.
[7] H. G. BEUTLER, The theory of the concave grating, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 311.
[8] M. F. HASLER AND H. W. DIETERT, Direct reading instrument for spectrochemical analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 751.
[9] H. F. JARREL, A stigmatic grating spectrograph for industrial laboratories, *J. Optical Soc. Am.*, 32 (1942) 666.
[10] J. W. FORREST AND H. W. STRAAT, A grating spectrograph of fabricated steel, *J. Optical Soc. Am.*, 32 (1942) 669.
[11] H. LUNDEGARDH, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena I (1929), II (1934)
[12] S. D. BOON, Vlam-fotometrie, Quantitatieve spectraalanalyse door fotometrische intensiteitsmeting van spectraallijnen, Amsterdam 1945.
[13] O. FUESSNER, Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932/33) 551. K. PFEILSTICKER, Elektrische Anregung von Spektren, *Chem. Zentr.*, 1942. II. 2828.
[14] S. LEVY, Spectral stability in the condensed spark discharge in air, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 221.
[15] H. KAISER, Beitrag zur Kenntnis ungesteuerter Funkenerzeuger, *Spectrochimica Acta*, I (1941) 477.
[16] R.G. FOWLER AND R.A. WOLFE, Non-mechanical interrupter for controlled spark circuits, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 170.
[17] H. KAISER AND M. SOHM, Vergleichende Untersuchungen an Abreissbögen, *Spectrochimica Acta*, 2 (1941) 81.
H. KAISER, Die Wirkung eines Ueberbrückungswiderstandes auf die Zündung hintereinander geschalteter Funkenstrecken, *Spectrochimica Acta*, 2 (1941) 98.
[18] S. F. SIMPSON, Ultraviolet irradiation of interrupter gaps in spectrographic spark sources *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 40.
[19] G. BALZ, H. KAISER, AND P.H. KECK, Ein einfaches Mittel zur Beseitigung von Zündschwierigkeiten bei Funken und elektrisch gezündeten Abreissbögen, *Spectrochimica Acta*, 2 (1941) 92.

[20] G. THANHEISER AND J. HEYES, Die Spektralanalytische Bestimmung von Elementen in der Flamme und im Funken durch unmittelbare photoelektrische Messung von Linienintensitäten, *Spectrochimica Acta*, 1 (1939) 270.

[21] R. BRECKPOT, L'analyse spectrale du plomb. I. Etude des principaux alliages binaires, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 46 (1937) 619.

J. EECKHOUT, Studie over de quantitatieve spectraalanalyse met den electrischen boog. Spectraalanalyse van Aluminium, *Verhandelingen Kon. Vl. Acad. voor Wetenschappen*, No. 1, *Kl. der Wetenschappen*, Brussel 1941.

[22] H. KAISER AND M. SOHM, Vergleichende Untersuchungen an Abreissbögen, *Spectrochimica Acta*, 2 (1941) 81, 98.

W. GERLACH, E. RIEDL, AND W. ROLLWAGEN, Die chemische Spektralanalyse, *Metallwirtschaft*, 14 (1935) 125.

[23] K. PFEILSTICKER, *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 719.

J. MIKA, A. SCHONTAG, AND S. HARTWIG, Sur la technique de l'arc de rupture d'après PFEILSTICKER pour l'analyse spectrale de haute précision, *Z. Wiss. Photogr.*, 42 (1943) 12. *Bull. Soc. Chim. Documentation* (1944) 173.

[24] R. SCHMIDT AND A. SCHURINGA, An interrupted direct-current arc for spectro-chemical analysis, *Rec. Trav. Chim.*, 64 (1945) 349.

[25] K. PFEILSTICKER, Spektralanalyse der Halogene und anderer schwer anregbarer Nichtmetalle, *Spectrochimica Acta*, 1 (1940) 424.

[26] M. F. HASLER AND H. W. DIETERT, A new spectroscopic source unit, *J. Optical Soc. Am.*, 33 (1943) 218.

[27] J. CONVEY, Spectrographic Analysis, *J. Birmingham Metallurgical Soc.*, 25 (1945) 168.

[28] O. S. DUFFENDACK AND R. A. WOLFS, Proceedings of the fifth summer conference on spectroscopy and its applications, New-York 1938, p. 24.

[29] M. F. HASLER AND J. W. KEMP, Spectrochemical analysis of metals with the multisource unit, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 21.

[30] H. KAISER AND M. SOHM, Ueber die natürliche Elektrodenform, *Spektrochimica Acta*, 2 (1942) 258.

[31] J. VAN CALKER, Die Bedeutung des Sauerstoffs für die quantitative spektrochemische Analyse vielfältig zusammengesetzter Stoffe, *Spectrochimica Acta*, 2 (1944) 340.

[32] R. SCHMIDT, Spectrographische analyse. Symposium over optische analysemethodes gehouden op 14 April 1943 te Amsterdam. p. 47.

R. BRECKPOT, J. CREFFIER, AND O. PERLINGHI, Etude spectrographique d'alliages ternaires à base de plomb, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 57 I (1937) 295.

[33] A. RIVAS, Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse, *Chem. Fabrik, Angew. Chem.*, 50 (1937) 903; *Beiheft zu den Z. Ver. deutscher Chem.*, Nr 29 (1937).

[34] H. A. SLOVITER AND A. SITHIN, Spectrochemical analysis of solutions using spark excitation, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 400.

[35] F. TROMBE, M. FOEX, AND J. BARDET, Sur le graphite spectrographiquement pur, *Comp. Rend.*, 220 (1945) 691.

[36] Purification of Carbon Rods for Spectrochemical Analysis, *Rec. Trav. Chim.*, 65 (1946)

I. P. L. HOOGLAND, A simple apparatus for purification by means of resistance treating, p. 257.

II. R. SCHMIDT, Carbon rods for spectrochemical analysis of solutions, p. 256.

III. H. W. DEINUM, The purification of carbon rods for spectrochemical analysis, p. 270.

[37] G. HEYNE AND F. SCHAEFER, Spektralanalytische Bestimmung der Spurenmetalle in Zn und Zn-Verbindungen, *Die Chemie*, 55 (1942) 78.

See also N. H. NACHTRIEB, D. H. JOHNSON, AND K. S. DRESS, A fused salt technique in spectrochemical analysis, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 734 (Emploi de $KHSO_4$).

[38] K. E. MANN, Eloxalschichten statt spektralreiner Kohle, *Spectrochimica Acta*, 1 (1941) 560; *Die Chemie*, 55 (1942) 335.

[39] R. E. NUSBAUM, D. L. FRY, AND J. W. HACKETT, The use of briquets formed from metal grindings for the spectrographic analysis of steel, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 33.

[40] C. J. NEUHAUS, A study of the applicability of the pressed pellet electrode method to the spectrographic analysis of nickel alloys, *J. Optical Soc. Am.*, 33 (1943) 167.

[41] F. ROHNER, Spektrographische Schnellanalyse, *Schweizer Arch. angew. Wis. Tech.*, 11 (1945) 1.

[42] H. B. VINCENT AND R. A. SAWYER, Routine spectroscopic analysis in Ford motor Co. Foundry, *Metal Progress*, 36 (1939) 35.

[43] G. H. DIEKE AND H. M. GROSSWHITE, The Use of iron lines as intensity standards, *J. Optical Soc. Am.*, 33 (1943) 425.
[44] R. BRECKPOT, L'analyse spectrochimique par la méthode du secteur à échelons, *Spectrochimica Acta*, I (1938) 137.
[45] R. SCHMIDT, On the use of the rotating step sector in combination witl intermittent light sources in spectrochemical analysis, *Rec. Trav. Chim.*, 62 (1943) 437.
[46] R. CASTRO, Les méthodes modernes d'analyse spectrochimique quantitative des alliages métalliques, *Rev. Mét.*, 39 (1942) 54, 84, 112.
[47] D. R. BARBER, Matériel photographique pour spectrographie quantitative, *Engineering*, 160 (1945) 257.
E. M. AMSTEIN, *Engineering*, 160 (1945) 297.
[48] E. A. BOETTNER AND G. P. BREWINGTON, The application of multiplier photo-tubes to quantitative spectrochemical analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 6.
[49] G. A. NAHSTOLL AND F. R. BRYAN, Application of multiplier photo-tubes to the spectrochemical of magnesium alloys, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 646.
[50] G. H. DIEKE AND H. M. CROSSWHITE, Direct intensity measurements of spectrum lines with photo-multiplier tubes, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 471.
[51] D. H. RANK, R. J. PFISTER, AND P. D. COLEMAN, Photoelectric detection and intensity measurement in Raman spectra, *J. Optical Soc. Am.*, 32 (1942) 390.
D. H. RANK, R. J. PFISTER, AND H. H. GRIMM, A method for determining depolarization factors in Raman spectra, *J. Optical Soc. Am.*, 33 (1943) 31.
[52] O. S. DUFFENDACK AND W. E. MORRIS, Investigation of the properties and applications of the GEIGER-MÜLLER photo-electron counters, *J. Optical Soc. Am.*, 32 (1942) 8.
[53] M. E. HASLER AND H. W. DIETERT, Direct reading instrument for spectrochemical analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 751.
R. H. MÜLLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, Aug. 1946, p. 23.
[54] J. L. SAUNDERSON, V. CALDECOURT, AND E. W. PETERSON, A photoelectric instrument for direct spectrochemical analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (195) 681.
J. L. SAUNDERSON, Mechanical Brain for Magnesium Analysis, *Dow Diamond*, March 1946, p. 6.
J. L. SAUNDERSON AND T. M. HESS, Commercial use of direct reading spectrochemical analysis of magnesium alloys, *Metal Progess*, May 1946, p. 947.
[55] H. KAISER, Die Genauigkeit bei quantitativen Spektralanalysen, *Z.f. techn. Phys.*, 17 (1936) 227.
[56] H. B. VINCENT AND R. A. SAWYER, On precision in Spectrochemical Analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 32 (1942) 686.
[57] J. EECKHOUT, Studie over de quantitatieve spectraalanalyse met den electrischen boog. Spectraalanalyse van aluminium, *Verhandelingen Kon. Vl. Acad. Wet. Kl. Wet.*, No 1, Brussel (1941).
[58] A. C. SCHUFFELEN, De quantitatieve analyse met vlamspectra en hare nauwkeurigheid, *Thesis*, Utrecht 1940.
[59] M. A. GRIGGS, R. JOHNSTIN, AND B. E. ELLIDGE, Mineral Analysis of biological materials. Use of the LUNDEGARDH spectrographic method, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 99.
[60] U. SBORGI AND M. BONORA, Einfluss fremder Elemente bei der spektralanalytischen Bestimmung eines bestimmten Elementes in einer Legierung, *Chimica e. Industria (Italy)*, 24 (1942) 279; *Chem. Zentr.*, (1943) I 189.
[61] H. PUTZMANN, Ueber die spektralanalytische Bestimmung der Bestandteile eines Gemisches aus Alkalichloriden, *Spektrochim. Acta*, 1 (1940) 408.
[62] J. EECKHOUT, Algemeene methode voor de semi-kwantitatieve spectraalanalyse van vaste stoffen, *Verh. Kon. Vl. Acad. Wet. Kl. Wet.* No 13 (1945), Antwerpen 1945.
[63] J. EECKHOUT, Spektraalanalyse van ovenslakken, *Mededeel. Kon. Vl. Acad. v. Wet., Lett. Sch. K. van België*, No 8 (1944) 5—17.
[64] S. A. BOROWIK, Die Anwendung der Spektralanalyse in der Biochemie, *Bull. Ac. Sc. Ser. Phys. U.R.S.S.*, 4 (1940) 117; (1943) I 2324.
H. LUNDEGARDH, Die Tripelanalyse, *Annalen der Landwirtschaftlichen Hochschule Schwedens*, 9 (1941) 127.
[65] P. SCHLÄPPFER, H. PREIS, AND S. FRASER, Spektralanalytische Untersuchungen an Zement und Beton, *Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn.*, 10 (1944) 227.
[66] W. PAUL AND CH. KARRETH, Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Fluor in organischen und anorganischen Substanz, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 573.

[67] O. V. BLANK AND N. S. SVENTITSKII, Spectral determination of sulfur in aqueous salt solutions, *Doklady Akad. Nauk SSSR (Compt. rend. Acad. Sc. URSS)* 44 (1944) 63.

[68] R. IRISH, Application of spectrochemical analysis in the Steel Mill., *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 226.

H. MORITZ, Erfahrungen mit der spektralanalytischen Metalluntersuchung im Betriebe, *Z. Metall.*, 33 (1941) 341.

L. T. SHIRLEY AND E. ELLIOT, Etude critique de quelques applications du spectrographe aux analyses dans les aciéries, *J. Iron. Steel Inst. London*, 147, (1943) 299.

[69] F. TWYMAN, The spectrographical analysis of metals and alloys, GRIFFIN & CO, 1945.

[70] SEITH AND HESSLING, Spectralanalyse von Al — Mg — Zn – Legierungen, *Z. Elektrochem.*, 9 (1943) 210.

[71] T. M. HESS AND L. G. REINHARDT, Spectroscopic analysis of magnesium alloys, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 104.

[72] P. A. LEICHTLE, Spectrographic determination of trace elements in 70/30 brass and Admiralty brass, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 454.

[73] E. K. JAYCOX, Spectrochemical analysis of copper base alloys, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 175.

[74] O. SCHLIESSMANN, Ueber die Spektralaralytische Nachweisempfindlichkeit vor Legierungsbestandteilen in Stahl und Eisen, *Die Chemie*, 55 (1942) 105.

[75] R. A. WOLFE AND R. G. FOWLER, Application of spectrographic methods to chemical concentrations of trace elements in iron and steel analysis, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 86.

[76] J. H. COUILLETTE, Spectrographic determination of Ni and Cr in stainless steel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 732.

Reçu le 15 juin 1946

COMBINAISONS DE L'IODURE DE CADMIUM AVEC LES BASES HÉTÉROCYCLIQUES AZOTÉES

II.-ALCALOÏDES

par

PIERRE DUQUÉNOIS

Faculté de Pharmacie de Strasbourg (France)

PARTIE THÉORIQUE

Le réactif de MARMÉ donne avec les bases azotées (pyrazolones, tétrazols, etc.) des combinaisons inlusobles, de type bien défini. Ainsi, les précipités obtenus avec des solutions d'antipyrine par SCHUYTEN[1], de cardiazol par ZWIKKER,[2] de pyramidon par moi-même[3], sont reproductibles avec des constitutions bien définies et constantes. FUSAROLI[4] et P. SOUCHAY[5] ont pu confirmer leur entité chimique.

Il en est de même avec beaucoup d'alcaloïdes et les mêmes combinaisons insolubles peuvent être obtenues à partir des bases, en milieu acide, au moyen d'une solution d'iodure de cadmium ou bien encore avec un mélange d'iodure de potassium et de nitrate de cadmium.

Nous avions déjà pressenti[6] que ces combinaisons, décrites comme des sels doubles, devaient être regardées comme des complexes analogues aux „iodomercurates" et aux „iodobismuthates". P. SOUCHAY (l.c.p. 809) l'a prouvé par une méthode de transport et de conductibilité, dans de nombreux cas de combinaisons métalliques de l'antipyrine et du pyramidon. Nous nous proposons d'établir, au moyen de méthodes analytiques, qu'il s'agit aussi de complexes dans le cas des alcaloïdes.

Après en avoir montré la constitution, nous mettrons en relief les rapports qui peuvent exister entre la base azotée et le précipité obtenu. Nous nous limiterons aux combinaisons insolubles ,donc à quelques-unes des espèces chimiques possibles (les complexes en solution peuvent être plus nombreux et de types différents). Une remarque liminaire s'impose: dans nos mémoires précédents[6, 7], nous avions désigné ces combinaisons des „iodocadmiates", par analogie. Il vaut mieux,

---

[1] SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 82 (1896) 866 et 1 (1899) 140.
[2] J. ZWIKKER, *Pharm Weekbl.*, 71 (1934) 1170.
[3] P. DUQUÉNOIS, *Journ. Pharm. Chim.*, (8), 26 (1937) 353.
[4] FUSAROLI, *Atti del X Congres int. di chimica, Rome*, V (1938) 325.
[5] P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 7 (1940) 797, 809 et 835.
[6] P. DUQUÉNOIS ET M. ELLERT, *Rev. Fac. Sc. Istanbul*, Sie A, 5 (1940) 99.
[7] P. DUQUÉNOIS ET MITHAT BUCAK, *Rev. Fac. Sc. Istanbul*, Sie A, 5 (1941) 229.

en conformité des règles de nomenclature des complexes, appeler par exemple $[CdI_4]$ $(Py\ H)_2$ où Py = Pyramidon, le cadmotétraiodure de pyramidonium[8].

Enfin, avant d'aborder l'étude de la constitution des cadmo-iodures d'alcaloïdes, nous avons cherché à délimiter la spécificité de la réaction de précipitation au moyen du réactif de MARMÉ, depuis longtemps déjà employé en toxicologie.

Délimitation de la spécificité du réactif de MARMÉ

En prospectant les diverses familles de composés organiques azotés à l'aide du réactif de MARMÉ, nous constatons que pour réagir en formant des composés insolubles, la molécule organique doit avoir un caractère assez basique et être polarisable. Tandis que les amines aliphatiques (primaires, secondaires ou tertiaires) ne donnent pas de précipité en solution aqueuse, les amines aromatiques précipitent en général. Cette propriété analytique différentielle s'explique si l'on admet la possibilité de mésomérie des amines aromatiques, qui fait apparaître une polarisation de la molécule, dont on connaît l'importance dans beaucoup de réactions :

Des exceptions toutefois : avec la diphénylamine et la benzidine nous n'avons pas obtenu de complexe insoluble.

Tous les sels d'ammonium quaternaires (le bromure de neurine, les chlorures de choline, d'acétylcholine, de cotarnine fonctionnent ainsi) donnent par contre des précipités.

Les oximes (acétoxime, diméthylglyoxime, etc.), l'hydrazine et ses sels, la phénylhydrazine, ses sels et ses dérivés nitrés (p-nitrophénylhydrazine, 2–4 dinitrophénylhydrazine) ne précipitent ni en milieu acide ni en milieu neutre. La créatine ne donne rien avec le réactif de MARMÉ. La créatinine, plus basique, qui précipite avec l'acide picrique ou le sel de REINECKE[9] en milieu acide, donne après quelques heures un précipité d'aiguilles cristallines. Ce complexe ne précipite pas en milieu neutre.

Les amino-alcools, dont la fonction amine est secondaire ou tertiaire, peuvent donner une réaction positive immédiate en milieu chlorhydrique (triéthanolamine, stovaïne, novocaïne) ; le diéthylaminoéthanol donne un léger précipité floconneux, soluble dans ClH.

L'adrénaline, dont l'amine tertiaire est compensée par une fonction diphénol, n'a pas de caractère basique et ne précipite par aucun réactif général des alcaloïdes ;

---

[8] Le terme de cadmitétraiodure, employé par P. SOUCHAY (l.c. p. 802) nous paraît moins exact, car il laisserait supposer que le cadmium y est trivalent.

[9] P. DUQUÉNOIS ET MLLE M. FALLER, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 6 (1939) 998.

la tyramine, qui n'a qu'un oxhydryle phénolique, précipite par le sel de REINECKE, mais n'est pas encore assez basique pour précipiter par le réactif de MARMÉ.

Les acides-aminés ne précipitent pas en général, même en série aromatique (ac.p-aminobenzoïque, anesthésine . . .) et il en est de même des amides simples aliphatiques ou aromatiques (acétamide, acétanilide, benzamide, urée . . .) de la phénylsemicarbazide et de l'allantoïne. Par contre, une amide disubstituée comme la méthylacétanilide (exalgine) donne un précipité blanc. Les enchaînements peptidiques simples (biuret, glycylglycine . . .) le glutathion, la chlorophylle ne précipitent pas et la peptone ne donne pas de trouble immédiat, tandis que les protéines (ovalbumine, albumose, gélatine, caséine, mucine, nucléine . . .) précipitent et ne doivent pas être confondues avec les alcaloïdes dans la recherche toxicologique.

Les bases hétérocycliques azotées (pyridine, picoline, quinoléine, quinaldine, isoquinoléine, morpholine, pipérazine, . . .) précipitent énergiquement. VARET, puis TOMBECK ont déjà décrit quelques-unes des combinaisons obtenues en milieu alcoolique avec de telles bases. Les dérivés de l'acridine (rivanol, . . .) qui précipitent aussi les réactifs généraux, donnent des précipités jaunes. L'hexaméthylènetétramine, si le milieu est acide (p_H 5,3 à 6) donne un précipité cristallin, il est vrai très soluble dans l'eau, mais qui apparente cette amine hétérocyclique avec les alcaloïdes. Les pyrazolones, qui sont aussi des molécules dipôles, produisent, on le sait, des précipités.

Une cinquantaine d'alcaloïdes ont été essayés et tous sans exception précipitent, même les alcaloïdes non oxygénés comme la nicotine, qui a donné d'emblée un précipité cristallin. La dolantine, ester synthétique d'un ac. pipéridinecarbonique, qui ne donne qu'un léger trouble avec la solution de tannin, donne un abondant précipité blanc, mais les purines, les barbituriques, dont le caractère n'est pas basique, n'en donnent point.

En conclusion, ce ne sont que les composés les plus basiques qui précipitent par l'iodure de cadmium, alors que le sel de REINECKE précipite déjà un certain nombre de composés moins basiques (amines aliphatiques, tyramine, etc . . .) et l'on peut tabler sur cette différence pour réaliser des séparations analytiques d'un intérêt pratique.

Sensibilité de la réaction

Les divers alcaloïdes, pris sous la même forme saline, (par ex., base dissoute dans HCl à 1 p. 100) ne sont pas décelés par le réactif de MARMÉ avec la même sensibilité. Voici quelques sensibilités limites observées (louche perceptible sur fond noir) avec quelques alcaloïdes ou succédanés :

Quinine	1/13.000	Cocaïne	1/8.000
Cinchonine	1/ 5.000	Novocaïne	1/1.500
Strychnine	1/15.000	Stovaïne	1/3.000
Brucine	1/10.000	Nicotine	1/800
Morphine	1/650	Antipyrine	1/1.300
Narcotine	1/ 5.000		

La comparaison montre l'influence néfaste d'une fonction supplémentaire (phénol, acide, . . .) sur la sensibilité du réactif de MARMÉ, excellent pour la recherche d'alcaloïdes comme la strychnine ou la quinine, mauvais réactif, par contre, pour la recherche de la morphine (avec cette dernière, l'acide silicotungstique a une sensibilité de 1/16.000).

En définitive, les sels d'ammonium quaternaires, les amines aromatiques et beaucoup d'alcaloïdes se prêtent bien à la précipitation par l'iodure de cadmium.

Constitution des combinaisons obtenues

Les précipités, lavés, recristallisés plusieurs fois, puis séchés, ont été analysés : tous contiennent iode, cadmium et base azotée. Même si la précipitation a été faite en milieu chlorhydrique dilué, le chlore en est absent.

Toutes les combinaisons obtenues ne sont pas du même type. Certaines sont neutres (antipyrine, pyramidon, cardiazol) et le Cd y est dans un cation complexe. Avec l'antipyrine, monobasique, les combinaisons insolubles sont du type $(CdPy)I_2$; avec le pyramidon, que l'on peut considérer comme bibasique, elles sont du type $(Cd\ Py_2)\ I_2$. Il est à noter toutefois, comme l'a très justement découvert P. SOUCHAY (l.c. p. 802) qu'en modifiant un peu la technique, on peut obtenir, en milieu acide, des complexes insolubles du type acide $[CdI_4]\ (Py\ H)_2$, où le Cd est dans l'anion. Avec les alcaloïdes, qu'il faut traiter à l'état de sels pour pouvoir opérer en solution aqueuse, les précipités que nous avons obtenus sont justement acides et le Cd y est toujours au centre d'un anion tri- ou tétracoordonné. D'où les deux sous-types observés avec les alcaloïdes :

$$[Cd\ I_3]\ AH \text{ et } [Cd\ I_4]\ (AH)_2 \quad A = \text{Alcaloïde.}$$

Degré de complexité

Pour P. SOUCHAY, les combinaisons obtenues avec les pyrazolones et les halogénures de cadmium sont des complexes imparfaits. Il en est de même pour beaucoup de cadmo-triiodures ou cadmo-tétraiodures d'alcaloïdes obtenus par nous à l'état de pureté ; toutefois, dans certains cas, les diverses réactions analytiques de Cd^{++} et de I^- sont bien négatives et il s'agit d'anion complexe $[Cd\ I_3]^-$ ou $[Cd\ I_4]^=$. C'est le cas de :

I. Cadmo-triiodure de l-quininium
II. Cadmo-tétraiodure de cocaïnium
III. Cadmo-triiodure de morphinium.

Le produit (I) est légèrement soluble dans l'eau. La solution aqueuse récente, filtrée, précipite immédiatement par le réactif de BOUCHARDAT, le réactif de G. BERTRAND, etc, . . . et elle présente la fluorescence bleue de l'ion quinine en lumière de WOOD. Par contre, elle ne précipite pas par le NO_3Ag, ni par $(NO_3)_2Pb$, malgré la réaction acide qu'elle possède. L'iode n'est donc pas à l'état d'iodure et se trouve entièrement dans l'anion complexe ; d'ailleurs, il suffirait de très peu d'iodure en solution pour empêcher la fluorescence de l'ion quinine. L'expérience le prouve :

en ajoutant une goutte de sol. IK ou I_2Cd à la solution aqueuse de (I), on fait disparaître instantanément la fluorescence. La constitution de sel double est donc exclue et la quinine est hors du complexe, tandis que tout l'iode est dans l'anion. Enfin, ni le ferricyanure, ni le sulfure d'ammonium, ne précipitent l'ion Cd^{++}. La solution est cependant décomposée après peu de temps par SH_2 avec formation de sulfure jaune de cadmium, car le complexe est dissocié en présence d'un réactif acide comme SH_2 en solution aqueuse. Pour mieux prouver que Cd et I sont dans l'anion complexe, il fallait éviter le milieu dissociant. Nous avons utilisé SH_2 en solution dans la propanone, réactif sulfurant préconisé par R. H. RÉMY[10] pour la précipitation des arsénicaux organiques. La solution acétonique de (I) devient jaune clair sans que l'on observe le moindre précipité. Celle de (II) ou de (III) reste même incolore pendant plusieurs jours, alors que Cd^{++} déterminerait presque immédiatement un précipité blanc jaune, allant en s'accentuant.

Propriétés des complexes obtenus

Leur couleur va du blanc au jaune soufre. Ils présentent un P.F., le plus souvent avec décomposition qui s'annonce quelques degrés avant la fusion par un jaunissement et qui, pour les produits bien cristallisés, est inférieur à celui de la base alcaloïdique dont ils dérivent, mais la règle n'est pas générale et les alcaloïdes liquides comme la nicotine forment des cadmo-iodures solides.

Leur solubilité, très faible dans l'eau, le benzène, le tétrachlorure de carbone ou l'éther, faible dans l'éthanol, est au contraire toujours accusée dans la propanone qui est leur dissolvant usuel, dans la cyclohexanone, dans le diéthylèneglycol, le dioxane, la pyridine et les esters. La solubilité dans l'acétone les rapproche des „iodobismuthates" et des „iodomercurates" d'alcaloïdes. Le cadmo-iodure de morphinium offre, par exception, une solubilité moins grande dans l'éthanol que dans l'eau.

Enfin leur α_D est inférieur à celui de la base alcaloïdique active.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(en collaboration avec M. ELLERT et M. BUCAK)

Nous décrirons ici les complexes obtenus, dont l'analyse a été faite en suivant une technique mise au point en 1937 par l'un de nous[3] à quelques détails près. Pour doser l'alcaloïde, on choisit entre la méthode de G. BERTRAND[11] et celle mise au point par M. FALLER[12], suivant que l'alcaloïde forme un silicotungstate ou un reineckate plus insoluble.

Une complication s'est présentée dans le dosage de l'iode total, effectué d'habitu-

---

[10] R. PÉRONNET ET R. H. RÉMY, *Journ. Pharm. Chim.*, (8), 30 (1939) 170, 353.

[11] G. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 31 (1899) 434.

[12] M. FALLER, *Essai d'utilisation du sel de Reinecke pour le dosage des bases organiques en toxicologie, Thèse Doct. Pharm. Strasbourg*, 1939.

de par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD après destruction nitrique en présence de nitrate d'argent, lorsqu'on a opéré avec le cadmo-iodure de morphinium : il y avait en même temps formation d'argent réduit à côté de l'iodure d'argent normal. Pour tourner la difficulté, nous avons traité le précipité IAg + Ag_2 par le zinc en milieu faiblement sulfurique: dans ces conditions, IAg se transforme en I_2Zn soluble que l'on peut titrer, tandis que l'argent réduit, provenant de la réaction secondaire de réduction du NO_3Ag par la morphine, pouvait être éliminé par filtration.

Enfin, les précipités présentant une acidité ont été titrés en présence de rouge de méthyle ou de bleu de bromophénol. L'acidité a été exprimée par convention en IH, quoique l'on ne puisse déceler souvent cet acide par la recherche de l'ion hydrique.

Cadmo-iodure de l-Quinine

Se forme immédiatement, en mélangeant une sol. de sel de quinine, avec une solution d'iodure de cadmium, ou du réactif de MARMÉ; le précipité est caillebotté, légèrement jaune. Ne pas prolonger les lavages à l'eau, le produit étant un peu soluble. Il donne rapidement une cristallisation partielle, mais par séchage, les fines aiguilles donnent une poudre amorphe, jaune. On purifie par cristallisations répétées dans un mélange à parties égales d'éthanol et de propanone.

Cristaux prismatiques jaunes; au bain de mercure, ils jaunissent davantage à partir de 80°. P.F. avec décomposition et dégagement de gaz vers 164°; brunit ensuite vers 192°-193°.

Peu soluble dans l'eau neutre (1.4 ‰), dans l'eau acidulée par ClH au centième (2.4 ‰), assez soluble dans l'alcool à 95 (0.70 %) à température ordinaire. Très peu sol. dans l'éther acétique, le dioxane; insoluble dans le benzène. Soluble dans l'alcool benzylique, la pyridine et surtout fortement dans l'acétone.

Les solutions dans les solvants neutres sont nettement acides au rouge de méthyle et au bleu de bromothymol. Les sol. dans l'eau neutre et dans l'alcool présentent une fluorescence bleue. Les sol. dans l'eau acidulée, l'acétone, le dioxane, ne sont pas fluorescentes.

Pour une sol. dans CH_3COOH à 2% le pouvoir rotatoire spécifique à 20° C est $\alpha_D = -31°.75$.

L'analyse répond à la formule: $[CdI_3]\ (C_{20}H_{24}O_2N_2)H$

	Quinine	Cd	I	Acidité
Trouvé %	38.71	13.47	47.22	16.9
Calculé %	39.61	13.76	46.52	15.63

Cadmo-iodure de d-Cinchonine

Précipité jaune, microcristallin, recueilli sur filtre d'Iéna, lavé à l'eau acidulée à 1%, puis desséché dans le vide, recristallisé dans le mélange 1 p. éthanol + 2 p. propanone.

De jaune pâle, il devient jaune foncé vers 186°; P.F. vers 219° sans décomposition.

Peu sol. dans l'eau neutre (0.22 %), un peu plus dans l'eau chlorhydrique au centième (0.52 %); soluble dans l'alcool à 95 (0.44 %), très sol. dans la propanone. Les solutions dans les solvants neutres sont nettement acides au rouge de méthyle. Sa solution à 1 % dans la propanone est dextrogyre et à 20° C $\alpha_D = +58°.6$.

L'analyse correspond à la formule: $[CdI_3]\ (C_{19}H_{22}ON_2)H$ de P.M. = 788.4

	Cinchonine	Cd	I	Acidité
Trouvé %	36.07	13.74	48.61	16.64
Calculé %	37.31	14.25	48.30	16.22

Cadmo-iodure de Narcotine

Précipité blanc caillebotté, amorphe; chauffé, il brunit vers 125°, P.F. au bloc Maquenne 140° (déc.).

Très peu sol. dans l'eau neutre, dans l'eau acidulée par ClH au centième (0.38 %), davantage dans l'alcool à 95° à la température ordinaire (0,98 %). La propanone en dissout de grandes quantités. Ses solutions dans l'alcool ou la propanone sont acides aux indicateurs. La composition répond à la formule: $[CdI_4]$ $(C_{22}H_{23}O_7N)_2$ H_2.

	Narcotine	Cd	I	Acidité
Trouvé %	57.17	7.4	36.2	17
Calculé %	57.07	7.76	35.05	17.68

Cadmo-iodure de Morphine

La précipitation en solution aqueuse n'ayant pas été complète, en raison de la solubilité du produit, on le prépare en traitant une solution alcoolique de chlorhydrate de morphine, légèrement acidulée, par un excès de solution alcoolique au $^1/_{10}$ ème de I_2Cd. Le précipité caillebotté est recueilli, lavé à l'alcool à 95, séché à l'étuve à 100° C.

Précipité blanc caillebotté, devenant amorphe après séchage, et qui, chauffé vers 155° C jaunit. P.F. = 158°-159°.

Peu sol. dans l'eau neutre (0.48 %), davantage dans l'eau chlorhydrique (0.58 %), moins sol. dans l'alcool à 95 (0.24 %), ce qui le différencie de beaucoup d'autres cadmo-iodures. Son solvant est la propanone, d'où il recristallise en fines aiguilles soyeuses formant des groupes en éventail. La solution acétonique est acide au bleu de bromothymol.

L'analyse répond à la formule: $[CdI_3]$ $(C_{17}H_{19}O_3N)H$ de P.M. = 779.3.

	Morphine	Cd	I	Acidité
Trouvé %	36.51	14.34	47.95	15.36
Calculé %	36.60	14.42	48.84	15.89

Cadmo-iodure de Codéine

Précipité blanc qui, par recristallisation, dans le mélange éthanol-propanone donne des cristaux incolores, de formule: $[CdI_4]$ $(C_{18}H_{21}NO_3)_2H_2$

Cadmo-iodure de Strychnine

Précipité blanc amorphe. Après lavage rapide à l'alcool et séchage à 100° on redissout dans l'alcool à 60° chaud, d'où cristallisent par refroidissement des lamelles carrées incolores P.F. = 281°-282° au bain d'acide sulfurique. Peu sol. dans l'eau neutre (0.2 %), moins sol. encore dans l'eau chlorhydrique (0.16 %) ou dans l'alcool à 95 (0.08 %), mais davantage dans l'alcool à 60 (0.24 %) et l'acétone (0.22 %) à froid.

L'analyse correspond à la formule d'un produit acide: $[CdI_3]$ $(C_{21}H_{22}O_2N_2)H$

	Strychnine	Cd	I	Acidité
Trouvé %	39.9	13.5	46.0	15.6
Calculé %	40.3	13.56	45.9	15.45

Cadmo-iodure de Brucine

Le précipité blanc, microcristallin, n'est pas plus soluble que celui de strychnine, dans l'eau neutre (0.1 %), dans l'eau acidulée (0.22 %) dans l'alcool à 95 (0.08 %); la propanone est son meilleur dissolvant. Après recristallisation dans le mélange éthanol + propanone, crist. P.F. = 182° C au bain d'acide sulfurique; 190° (déc.) instantané au bain de mercure.

La structure est d'un type différent de celui de strychnine: $[CdI_4]$ $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2H_2$ P.M. = 1410.8.

Cadmo-iodure de Nicotine

Précipité blanc, cristallin, pouvant être recristallisé dans l'eau chaude (éviter la surchauffe qui peut déterminer un rosissement de la substance). P.F. = 167°-168° au bain de mercure. Stable à la lumière et à l'ultra-violet.

Peu soluble dans l'eau froide (0.4 %), mais notablement dans l'eau acidulée au centième par ClH (1.75 %), dans l'alcool à 95 (1.5 %), très sol. dans la propanone (8.5%). La constitution répond également à un type acide: $[CdI_3]$ $(C_{10}H_{14}N_2)H$ P.M. = 656.4

	Cd	I	Acidité
Trouvé %	17.0	58.6	19.6
Calculé %	17.12	58.04	19.34

Cadmo-iodure de Cocaïne

Précipité blanc caillebotté ou jaune très pâle, donnant par séchage une poudre blanche, impalpable, prenant une couleur jaune si on la chauffe sans précaution à l'air. La dessiccation est faite dans une étuve à vide à 95° C.

Peu sol. à 20° C dans l'eau neutre (0.04%) et dans l'eau chlorhydrique (0.56%), dans l'alcool à 95 (0.28%). La propanone est un très bon solvant.

Chauffé lentement, il subit une transformation vers 109° C, devient jaune soufre; P.F. instantané au bloc Maquenne 113°C. Facilement soluble dans les acides au $^1/_{10}$ ème et dans les alcalis. L'analyse correspond à la formule: $[CdI_4]$ $(C_{17}H_{21}O_4N)_2H_2$ de P.M. = 1228.7

	Cocaïne	Cd	I	Acidité
Trouvé %	48.85	9.36	41.24	20.22
Calculé %	49.36	9.14	41.31	20.82

Cadmo-iodure de Stovaïne

Précipité blanc, obtenu en milieu légèrement chlorhydrique, devenant huileux. Lavé à l'alcool absolu et séché, il est amorphe et possède des solubilités analogues aux autres précipités. Dans les solvants neutres, ses solutions sont acides. L'analyse permet d'assigner à ce produit la formule: $[CdI_4]$ $(C_{14}H_{21}O_2N)_2H_2$

Cadmo-iodure de Novocaïne

En ajoutant du réactif de MARMÉ à une solution aqueuse concentrée et faiblement acidulée de novocaïne, on a un précipité blanc huileux, qui se rassemble bientôt en une masse dure que l'on peut laver et sécher dans le vide. Son obtention en milieu alcoolique donne un produit plus blanc. La recristallisation dans l'alcool à 65 permet d'obtenir de beaux cristaux, P.F. = 69°-70°C.

Peu sol. dans l'eau distillée neutre (0.42%) ou dans l'alcool à 95 (0.24 %), davantage dans l'eau chlorhydrique (1.6 %). Son meilleur solvant est la propanone, à laquelle il communique une réaction acide. L'analyse correspond à la formule: $[CdI_4]$ $(C_{13}H_{20}N_2O_2)_2H_2$ de P.M. = 1094.7

	Novocaïne	Cd	I	Acidité
Trouvé %	42.13	10.24	45.69	23.08
Calculé %	43.17	10.26	46.37	23.37

Cadmo-iodure d'Antipyrine

Déja isolé par SCHUYTEN (l.c.). Nous complétons ses observations. Précipité blanc durcissant en quelques minutes. Assez sol. dans l'eau neutre (1.04 %), moins sol. dans l'eau acidulée (0.8 %), soluble dans l'alcool même dilué, dans l'éther, très sol. dans la propanone. Chauffé lentement, il devient résineux vers 68° C; P.F. instantané 70° C.

La sol. aqueuse est neutre au tournesol, différence avec les cadmo-iodures d'alcaloïdes.

Ajoutons que tous ces composés définis peuvent servir à la métallothérapie du cancer. MAISIN ET ROUSSIN[13] avaient réussi à retarder l'évolution des tumeurs malignes par administration de doses infinitésimales de cadmium sous forme de divers sels. Les cadmo-iodures complexes constituent une forme beaucoup moins toxique et plus maniable pour de longs traitements.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a bien voulu m'accorder une subvention grâce à laquelle ce travail, retardé par la guerre, a pu cependant être poursuivi.

RÉSUMÉ

L'auteur étudie l'action de l'iodure de cadmium (Réactif de MARMÉ) sur les alcaloïdes.

Ces combinaisons (cadmoiodures d'alcaloïdes) peuvent être considérées comme des complexes des types: $[CdI_3]$ AH et $[CdI_4]$ $(AH)_2$ (A = alcaloïdes).

Ce réactif permet de déceler divers alcaloïdes avec des sensibilités variables.

Cette étude est suivie de la description de quelques-uns de ces complexes.

SUMMARY

The author studies the action of cadmiumiodide (MARMÉ-reagent) on alkaloids. These compounds (alkaloid cadmoiodides) may be considered to be complexes of the types (CdI_3) AH and (CdI_4) $(AH)_2$ (A = alkaloids).

This reagent makes it possible to discover various alkaloids with variable sensitivities.

This study is followed by a description of several of these complexes.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser untersucht die Wirkung des Kadmiumiodids (MARMÉ'sches Reagens) auf die Alkaloïde. Diese Verbindungen (alkaloïde Kadmoiodiden) können als Komplexe der Typen $(CdI_3)AH$ und (CdI_4) $(AH)_2$ (A = Alkaloïde) betrachtet werden.

Dieses Reagens ermöglicht die Feststellung verschiedener Alkaloïde mit verschiedenen Empfindlichkeiten.

Dieser Studie folgt eine Beschreibung einiger dieser Verbindungen.

Reçu le 15 juin 1946

---

[13] J. MAISIN et C. ROUSSE, *C. R. Ac. Sc.*, 195 (1932) 1018.

UTILITÉ DE LA DÉFINITION DE BRÖNSTED DES ACIDES ET DES BASES EN CHIMIE ANALYTIQUE

par

G. CHARLOT

Ecole de Physique et de Chimie industrielles, Paris (France)

On sait que BRÖNSTED[1] a proposé une définition nouvelle des acides et des bases. Les acides sont des corps susceptibles de céder des protons. Les bases fixent les protons. La relation qui définit les acides et les bases est la suivante:

$$\text{Acide} \rightleftarrows \text{Base} + H^+$$

Ainsi, sont considérés comme acides, non seulement les acides de la définition classique:

$$\underset{\text{acide}}{HF} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{F^-} + H^+$$

mais encore un certain nombre de cations; ainsi, l'ion ammonium est un acide:

$$\underset{\text{acide}}{NH_4^+} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{NH_3} + H^+$$

l'ion aluminium aussi.

$$\underset{\text{acide}}{[Al\,(H_2O)_3]^{+3}} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{[Al\,(OH)\,(H_2O)_2]^{+2}} + H^+$$

et encore un certain nombre d'anions, tel l'anion bicarbonique:

$$H\,CO_3^- \rightleftarrows CO_3^{-2} + H^+$$

Dans ces équilibres, l'ion fluorhydrique F^-, l'ammoniaque NH_3, et $Al(OH)(H_2O)_2^{++}$ jouent le rôle de bases.

L'aniline est une base dans l'équilibre:

$$\underset{\text{base}}{C_6H_5NH_2} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acide}}{C_6H_5NH_3^+}$$

L'ion sulfhydrique est une base:

$$\underset{\text{base}}{S^{-2}} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acide}}{HS^-}$$

Réactions d'échanges de protons.

Les protons H^+ n'existent pratiquement pas à l'état libre. Pour qu'un corps

[1] J. N. BRÖNSTED. *Phys, Chem.*, 30 (1926) 777; *Ber.* 61 (1928) 2049; *Chem. Rev.*, 5 (1928) 232.

puisse jouer le rôle d'un acide, c'est-à-dire céder des protons, il faut qu'il y ait en présence une base susceptible de capter ces protons. Les réactions entre les acides et les bases sont donc des réactions d'échanges de protons ou de protolyse. Soit un acide que nous appellerons $Acide_1$. S'il est susceptible d'échanger ses protons avec une $base_2$, nous aurons:

$$\begin{array}{r} Acide_1 \rightleftarrows Base_1 + H^+ \\ Base_2 + H^+ \rightleftarrows Acide_2 \\ \hline Acide_1 + Base_2 \rightleftarrows Base_1 + Acide_2 \end{array} \qquad (1)$$

Par exemple l'acide fluorhydrique réagit sur l'ammoniaque:

$$HF + NH_3 \rightleftarrows F^- + NH_4^+$$

En appliquant la loi d'action des masses à l'équilibre 1 nous avons:

$$\frac{|Base_1| \cdot |Acide_2|}{|Acide_1| \cdot |Base_2|} = K \quad \text{ou} \quad \frac{|Base_1|}{|Acide_1|} : \frac{|Base_2|}{|Acide_2|} = K$$

Force des acides et des bases.

Un acide sera d'autant plus fort qu'il cédera plus facilement ses protons. La force de la base correspondante se trouve ainsi définie, car plus l'acide a tendance à céder ses protons, moins la base a tendance à les fixer pour redonner l'acide. Plus un acide est fort, plus la base est faible. C'est donc la force du couple acide-base qui est ainsi définie.

La constante K définit la force du couple $Acide_1$-$Base_1$ par rapport au couple $Acide_2$-$Base_2$; en effet, plus l'$acide_1$ est fort, plus l'équilibre 1 est déplacé vers la droite, donc plus K est grand.

SOLUTIONS AQUEUSES

L'eau peut jouer le rôle d'une base:

$$\underset{\text{base}}{H_2O} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acide}}{H_3O^+}$$

et aussi le rôle d'un acide:

$$\underset{\text{acide}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{HO^-} + H^+$$

Si l'on met un acide dans l'eau, il y aura échange de protons avec l'eau jouant le rôle d'une base:

$$Acide_1 + H_2O \rightleftarrows Base_1 + H_3O^+$$

avec $$\frac{|Base_1| \cdot |H_3O^+|}{|Acide_1| \cdot |H_2O|} = K$$

ou $$\frac{|Base_1|}{|Acide_1|} : \frac{|H_2O|}{|H_3O^+|} = K$$

K est la constante relative du couple acide$_1$-base$_1$ par rapport au couple H_3O^+ — H_2O. Plus l'acide 1 est fort, plus K est grand, plus il y a d'ions H_3O^+ et plus la solution est acide.

En solution aqueuse diluée, $|\ H_2O\ |$ peut être considérée comme constante et l'on a:

$$\frac{|\ \text{Base}_1\ | \cdot |\ H_3O^+\ |}{|\ \text{Acide}_1\ |} = K_A \qquad (2)$$

C'est la constante du couple acide-base habituellement définie. Elle est d'autant plus grande que l'acide est plus fort et la base plus faible.

L'état d'acidité de la solution peut être indiqué par $|\ H_3O^+\ |$ ou plus commodément par le p_H; $p_H = -\log |\ H_3O^+\ |$.

Si l'on met une base dans l'eau, celle-ci jouera le rôle d'un acide et l'on aura:

$$\text{Base}_1 + H_2O \rightleftarrows \text{Acide}_1 + HO^-$$

$$\text{d'où}\quad \frac{|\ \text{Acide}_1\ | \cdot |\ HO^-\ |}{|\ \text{Base}_1\ |\ |\ H_2O\ |} = K \quad \text{ou} \quad \frac{|\ \text{Acide}_1\ | \cdot |\ HO^-\ |}{|\ \text{Base}_1\ |} = K_B \qquad (3)$$

K_B est égal à la constante de basicité définie dans la théorie classique.

Or dans l'eau $|\ HO^-\ |$ et $|\ H_3O^+\ |$ sont en équilibre:

$$HO^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2\,H_2O$$

$$\text{d'où}\quad \frac{|\ HO^-\ | \cdot |\ H_3O^+\ |}{|\ H_2O\ |^2} = k, \text{ d'où } |\ HO^-\ | \cdot |\ H_3O^+\ | = K_{H_2O}$$

et par conséquent la relation (3) est équivalente à la relation (2) avec $K_A \cdot K_B = K_{H_2O}$.

Pour simplifier, nous adopterons, contrairement à l'habitude classique, une seule constante K_A pour relier les activités de l'acide et de la base.

En résumé, nous aurons dans tous les cas:

$$\frac{|\ \text{Base}\ | \cdot |\ H_3O^+\ |}{|\ \text{Acide}\ |} = K_A$$

Ainsi, pour le système acide cyanhydrique-cyanure, on aura:

$$\frac{|\ CN^-\ | \cdot |\ H^+\ |}{|\ HCN\ |} = 10^{-9,2}$$

H CN est un acide très faible, CN^- (cyanure alcalin) est une base assez forte.

„Acides forts" et „bases fortes".

Lorsque l'acide est plus fort que H_3O^+, l'équilibre

$$\text{Acide}_1 + H_2O \rightleftarrows \text{Base}_1 + H_3O^+$$

est déplacé vers la droite. Si l'acide est suffisamment fort, la réaction est pratiquement totale. Ainsi, l'acide chlorhydrique dans l'eau n'existe pratiquement plus:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

La base correspondante Cl^- n'a aucune tendance à fixer des protons. Les ions chlorhydriques sont sans influence sur le p_H de la solution.

Les bases fortes réagissent d'une façon analogue:

$$Na\,OH + H_2O \rightarrow HO^- + Na^+\,H_2O$$

$Na^+\,H_2O$ a perdu pratiquement toute propriété acide car NaOH est une base forte.

En résumé, la définition de BRÖNSTED *nous apporte les avantages suivants:*

On met en évidence le caractère basique de certains composés amines, anions, etc . . . par leur tendance à capter les protons et le caractère acide, de certains cations et anions, ce qui évite les développements sur les phénomènes d'hydrolyse.

On a défini un couple acide-base (analogue au couple oxydant-réducteur), ce qui relie très simplement la force de la base à la force de l'acide.

On explique les propriétés des „acides forts" et des „bases fortes" que l'on attribuait à une „ionisation complète" dans la théorie classique.

APPLICATIONS A LA CHIMIE ANALYTIQUE

1. *p_H des solutions d'acides, de bases et de sels.*

Les formules classiques donnant le p_H des solutions se trouvent simplifiées et les principaux résultats sont réunis dans une formule unique.

p_H des solutions tampons.

Supposons une solution dans laquelle on introduit un acide à la concentration totale C_A et la base correspondante à la concentration C_B. On montre très simplement que l'on a alors la relation:

$$|\,H_3O^+\,| = K_A \cdot \frac{C_A - |\,H_3O^+\,| + |\,OH^-\,|}{C_B + |\,H_3O^+\,| - |\,OH^-\,|}$$

Prenons par exemple un mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure de sodium. Le fluorure de sodium, sel non complexe, est totalement ionisé:

$$Na\,F \rightarrow Na^+ + F^-$$

Na^+ est un ion neutre comme nous l'avons vu. F^- est la base correspondante à l'acide HF:

$$F^- + H_3O^+ \rightleftarrows HF + H_2O \quad \text{avec } K_A = 10^{-3,2}$$

Si H_3O^+ et OH^- sont petits devant C_A et C_B, ce qui est le cas usuel, on a:

$$|\,H_3O^+\,| = K_A \frac{C_A}{C_B} \text{ ou } p_H = p_{K_A} + \log \frac{C_B}{C_A}$$

qui est la formule connue.

La même formule s'applique par exemple au mélange chlorure d'ammonium ammoniaque:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

NH_4^+ est l'acide correspondant à NH_3.

p_H des solutions d'acides.

Faisons dans la formule, C_B concentration de la base = 0

Si l'acide est assez fort, la solution est assez acide et $|OH^-|$ est négligeable à coté de $|H_3O^+|$ et l'on a:

$$|H_3O^+| = K_A \frac{C_A - |H_3O^+|}{|H_3O^+|}$$

Dans le cas le plus fréquent $|H_3O^+|$ est négligeable à côté de C_A et l'on a:

$$|H_3O^+| = K_A \frac{C_A}{|H_3O^+|} \text{ ou } p_H = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_A$$

qui est la formule connue.

Ces formules sont applicables non seulement aux acides, selon la définition classique comme HF, HCN, etc... mais encore aux acides comme NH_4^+ (sel d'ammonium), $[Al(H_2O)_3]^{+3}$ (sel d'aluminium), etc....

Avec les bases, des raisonnements du même genre peuvent être faits et l'on groupe sous la même formule des bases telles que CN^- (cyanure alcalin), NH_3, $C_6H_5NH_2$, etc.

p_H des solutions de sels.

Les simplifications s'étendent aux autres cas habituellement traités. Soit par exemple à calculer le p_H d'une solution d'un sel NH_4F. On a en solution NH_4^+, F^-. C'est le mélange d'un acide d'un système $NH_4^+ - NH_3$ et la base d'un autre système $F^- - FH$.

$$P_H = \tfrac{1}{2} pK_1 + \tfrac{1}{2} pK_2 = 6.2$$

D'une façon plus générale, l'utilisation de la définition de BRÖNSTED apporte des simplifications de raisonnements dans l'étude de la solubilité des complexes et de la solubilité des précipités en fonction du p_H, dans celle des propriétés acido-basiques dans la classification periodique, etc....

En résumé, la théorie de BRÖNSTED *apporte, par rapport à la conception classique, des simplifications importantes.*

2. *Acidimétrie.*

Les avantages précédemment décrits, se retrouvent lorsqu'on étudie quantitativement les phénomènes. Prenons quelques exemples simples.

Acidimétrie du cyanure de potassium.

C'est un sel totalement ionisé:

$$K\,CN \rightarrow CN^- + K^+$$

K^+ est neutre. CN^- est une base:

$$CN^- + H_3O^+ \leftrightarrows CN\,H + H_2O \quad p_{K_A} = 9.2$$

On la titrera par un acide.

Les limites de p_H entre lesquelles on doit s'arrêter dépendent de la concentration, du p_{K_A}, et de la précision recherchée.

Le calcul permet de déterminer ces valeurs de p_H. Les résultats de ce calcul peuvent être rassemblés dans deux tableaux, l'un concernant le titrage des acides par une base forte, l'autre le titrage des bases par un acide fort.

Ici, dans le cas d'une base de $p_{K_A} = 9.2$, à la concentration M/10 on peut titrer à 0.2 % près en s'arrêtant entre p_H 6.6 et p_H 4.0, ce qui fixe le choix des indicateurs.

Dosage d'un mélange de bichromate et de chromate.

Le bichromate $Cr_2O_7^{-2}$ se comporte comme $H\,CrO_4^-$

$$Cr_2O_7^{-2} + H_2O \leftrightarrows 2H\,CrO_4^-$$

On a donc en solution $H\,CrO_4^- + CrO_4^{-2}$, soient l'acide et la base correspondants; $p_{K_A} = 6.3$.

On peut titrer le base CrO_4^{-2} par un acide à 1 % près en s'arrêtant entre p_H 3.5 et 4.4 (solution $\frac{M}{10}$).

On peut titrer l'acide $H\,CrO_4^-$ par une base à 0.2 % près en s'arrêtant entre p_H 8.9 et p_H 10.0.

Dosage d'un mélange d'acide acétique et d'acétate d'ammonium.

$$NH_4CH_3CO_2 \rightarrow NH_4^+ + CH_3CO_2^-$$

La solution contient donc deux acides CH_3CO_2H, $p_{K_A} = 4.8$ et NH_4^+, $p_{K_A} = 9.2$ et une base $CH_3CO_2^-$, $p_{K_A} = 4.8$.

On sait que pour que l'acide CH_3CO_2H soit titrable séparément par une base forte, il faudrait que la différence des pK soit au moins égale à 6.0. Elle n'est que de 4.4: on pourra titrer à 1 % près environ en s'arrêtant entre p_H 6.7 et 7.3[2] en solution N/10. NH_4^+ est un acide trop faible et on ne peut le titrer directement par la soude.

[2] G. CHARLOT ET D. BÉZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative*, 1945.

„Acides forts" et „bases fortes" dans l'eau.

Lorsqu'on met un acide fort dans l'eau, on a par exemple:

$$H\,Cl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

C'est donc la courbe de neutralisation de H_2O par H Cl. La solution est tamponnée par le mélange $H_3O^+ - H_2O$ $p_{K_A} = -1.7$, d'où la forme bien connue de la courbe.

Phénomène symétrique par addition d'une base forte. $p_{K_A} = 15.7$.

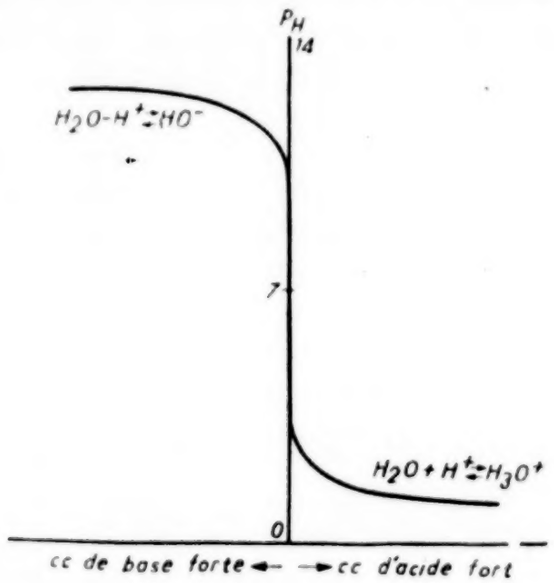


Fig. 1

SOLUTIONS NON AQUEUSES

1. *Solvants amphiprotolytiques.*

Ce sont les solvants qui, comme l'eau, peuvent jouer le rôle d'acide et de base. Les raisonnements sont analogues à ceux que nous avons faits dans l'eau.

Ainsi les alcools, les acides, etc. . . . sont des solvants amphiprotolytiques. Avec l'alcool, on a:

$$C_2H_5OH + H^+ \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+$$
$$\text{et } C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O^- + H^+$$

Avec l'acide acétique:

$$CH_3CO_2H + H^+ \rightleftarrows CH_3CO_2H_2^+$$
$$\text{et } CH_3CO_2H \rightleftarrows CH_3CO_2^- + H^+$$

Acides forts et bases fortes.

Dans CH_3CO_2H, les acides forts sont ceux qui sont plus forts que $CH_3CO_2H_2^+$. Or $CH_3CO_2H_2^+$ est plus fort que H Cl. H Cl n'est donc plus un acide fort dans l'acide acétique.

De même, les bases fortes sont celles qui sont plus fortes que l'ion acétique $CH_3 CO_2^-$. Or, $CH_3 CO_2^-$ est peu basique ; de nombreuses bases, y compris NH_3 sont des bases fortes.

Limitations de l'échelle d'acidité.

Dans l'eau, l'échelle d'acidité est limitée par la force des systèmes $H_3 O^+ - H_2 O$ et $H_2 O - HO^-$. On dispose donc pour faire des titrages, d'environ 14 unités de p_H ou $0^V,81$. Dans l'acide acétique, les possibilités se trouvent élargies vers les milieux acides, où l'échelle d'acidité est limitée par le système $CH_3 CO_2 H_2^+$-$CH_3 CO_2 H$ et très diminuées vers les milieux basiques où on est limité par le système $CH_3 CO_2H - CH_3 CO_2^-$.

2. *Solvants inertes.*

Lorsque le solvant devient très peu acide ou très peu basique, l'échelle d'acidité devient très étendue. Un certain nombre de solvants peuvent être considérés comme pratiquement inertes: nitrobenzène, chlorobenzène, tétrachlorure de carbone, etc. . . .

Lorsqu'on met un acide dans ces solvants, il ne peut échanger des protons. Ainsi, $H ClO_4$, H Cl, etc., ne „s'ionisent pas".

Cependant, si l'on ajoute une base, l'échange de protons a lieu entre l'acide et la base, par exemple:

$$H ClO_4 + C_6 H_5 NH_2 \rightleftarrows C_6 H_5 NH_2^+ + ClO_4^-$$

des ions apparaissent.

L'échelle d'acidité n'est en principe plus limitée et on peut alors titrer des bases ou des acides très faibles.

Les solvants non-aqueux et, en particulier, les solvants inertes, offrent donc de grandes possibilités de titrages acidimétriques[3].

La théorie de BRÖNSTED *a l'avantage de donner une explication unique des phénomènes à la fois dans l'eau et dans les solvants non-aqueux, y compris les solvants inertes. La théorie classique ne permet d'expliquer aisément ni les limitations de l'échelle d'acidité, ni les phénomènes de protolyse dans les solvants inertes.*

ÉCHANGES DE PROTONS ET ÉCHANGES D'ÉLECTRONS

Il y a entre la définition du couple acide-base et l'échange de protons, d'une part, et la définition du couple oxydant-réducteur et l'échange d'électrons, d'autre part, une certaine analogie. Au potentiel d'oxydo-réduction correspond le potentiel d'acidité (qui est une grandeur proportionnelle au p_H). Les formules utilisées sont analogues dans les deux cas. Au r_H correspond le p_H.

Malheureusement, alors que les phénomènes de protolyse sont en général instantanés, au moins dans l'eau, les phénomènes d'oxydo-réduction sont souvent

[3] J. P. WOLFF, *Ann. chim. anal.*, 28 (1946) 87.

lents et l'équilibre n'est pas toujours atteint, en particulier avec les systèmes oxydo-réducteurs de l'eau.

Il reste cependant que la théorie de BRÖNSTED *permet de rapprocher deux phénomènes importants de la chimie analytique.*

REMARQUE

Les termes „acide" et „base" ont été utilisés, principalement par Lewis et par Usanovich, pour désigner un grand nombre de composés qui peuvent entrer en réaction.

Nous pensons qu'il est plus commode, pour l'utilisation systématique en chimie analytique, d'étudier à part l'échange de protons (quel que soit le solvant) en lui réservant les termes habituels „acide" et „base".

Il est avantageux de considérer aussi les autres réactions comme des échanges de particules (Cl^-, SCN^-, Al^{3+}, etc. . . .) et d'utiliser alors pour l'échange de chaque particule et quel que soit le solvant, la même façon de raisonner que pour l'échange de protons.

Ceci fera l'objet d'un prochain mémoire.

CONCLUSION

La définition de BRÖNSTED des acides et des bases présente de nombreux avantages pour l'analyste. Adoptée en général par les physico-chimistes qui étudient les phénomènes d'acidité, elle commence à être utilisée dans l'enseignement de la chimie analytique[4].

Nous sommes convaincus que cette façon de faire se généralisera.

RÉSUMÉ

La définition de BRÖNSTED des acides et des bases présente les avantages suivants:

On peut raisonner avec le couple acide-base et l'échange de protons comme on le fait avec le couple oxydant-réducteur et l'échange d'électrons. La force de l'acide se trouve reliée à celle de la base correspondante.

On met en évidence le caractère acide ou le caractère basique de certains composés par leur tendance à échanger des protons, ce qui évite de faire appel aux phénomènes d'hydrolyse.

Les propriétés des „acides-forts" et des „bases fortes" sont expliquées.

Les formules du pH des solutions d'acides, de bases et de sels se trouvent unifiées et leur utilisation est simplifiée.

Les raisonnements en acidimétrie deviennent beaucoup plus simples et permettent d'aborder plus aisément des problèmes compliqués.

Dans le cas des solvants non-aqueux qui offrent de grandes possibilités en acidimétrie, la théorie de BRÖNSTED permet de prévoir les limitations de l'échelle d'acidité. Elle fournit une explication des phénomènes dans les solvants inertes.

SUMMARY

BRÖNSTED's definition of acids and bases presents the following advantages: One may reason along the lines of the acid-base couple and the proton exchange just as done in the

[4] Voir par exemple: L. J. CURTMAN, *Introduction to the semimicro qualitative chemical analysis.* New York 1942.

case of an oxidation-reduction couple and the electron exchange. The force of the acid is connected with that of the corresponding base.

The acid or basic character of certain compounds is evidenced by their tendency to exchange protons, something that does not necessitate the use of "hydrolytic" phenomena.

Properties of "strong acids" and "strong bases" are explained.

The formulas of the pH of acid solutions, basic solutions, or salt solutions are unified and their use simplified.

In acidimetry the reasoning is simplified, and complex problems may be approached with more facility.

In the case of non-aqueous solvents that offer great possibilities in acidimetry BRÖNSTED's theory permits predictions about limitations in the acidityscale. It furnishes an explanation of phenomena in inert solvents.

ZUSAMMENFASSUNG

Die BRÖNSTED'sche Säuren- und Basen-Definition weist folgende Vorteile auf:

Mit ihr kann man mit dem Säure-Base-Paar und dem Protonenaustausch ebenso operieren wie mit dem Redoxsystem und dem Elektronenaustausch. Die Stärke der Säure ist mit derjenigen der entsprechenden Base verknüpft.

Die saure oder die basische Eigenschaft gewisser Verbindungen wird durch ihre Tendenz zum Austausch von Protonen sichtbar gemacht, so dass die Zuhilfenahme der Hydrolysenerscheinungen vermieden wird.

Die Eigenschaften der „starken Säuren" und der „starken Basen" werden erklärt.

Die p_H- Formeln der Säure-, Basen- und Salzlösungen werden vereinheitlicht und ihre Anwendung wird vereinfacht.

Die Überlegungen auf dem Gebiet der Acidimetrie werden wesentlich vereinfacht und erleichtern die Inangriffnahme komplizierter Probleme.

Im Falle der nichtwässerigen Lösungsmittel, welche grosse Möglichkeiten auf dem Gebiet der Acidimetrie bieten, ermöglicht die BRÖNSTED'sche Theorie die Begrenzungen der Aciditätsskala vorauszusehen. Sie erklärt die Erscheinungen, die in inerten Lösungsmitteln auftreten.

Reçu le 1 juillet 1946

NACHWEIS VON SCANDIUM, SELTENEN ERDEN, ZIRKONIUM UND THORIUM MIT MUREXID

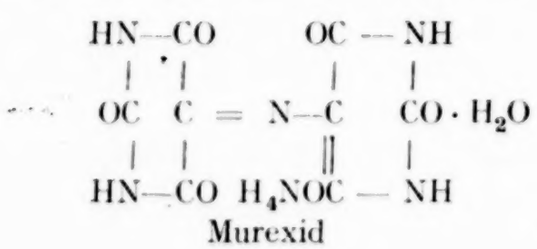
von

G. BECK

Mediz.-chem. Institut der Universität Bern (Schweiz)

Zum Nachweis des Scandiums, das im Mineralreich sehr weit, aber nur in geringer Menge verbreitet vorkommt, ist die Abtrennung namentlich des Aluminiums, das der Menge nach immer beträchtlich überwiegt, stets mehr oder weniger notwendig. Eine Reaktion bei der das Aluminium nicht stört, ist daher sehr erwünscht, und dies ist der Fall mit Murexid (Ammoniumpurpurat). Es ist bekannt, dass durch Calcium im Gegensatz zum Strontium und Barium die Purpurfarbe des Murexids nach gelborange umschlägt. Eine analoge Reaktion geben auch die Seltenen Erden und Scandium, selbst wenn sie als Sulfate vorliegen, Zirkonium und Thorium in Form von Chlorid oder Nitrat. Es scheint, dass die Autokomplexbildung bei den Sulfaten der zwei letzteren die Reaktion verhindert. Ferner wird Murexid durch die folgenden Ionen gelb gefärbt: Zn, Cd, Fe^{2+}, Ni, Co, Mn und UO_2^{2+}. Bismut gibt eine eosinrote Farbe und Kupfer eine gelbbraune, die mit Natriumacetat nach olivbraun umschlägt. Doch lassen sich diese chalkophilen Elemente leicht von den lithophilen S.E., dem Scandium, Zirkonium und Thorium abtrennen.

Zur Unterscheidung des Scandiums von den S.E. kann man das Verhalten gegen Nitrilotriacetat[1] $N(CH_2COOH)_3$ heranziehen. Trägt man fein gepulverte Nitrilotriessigsäure in eine gelbe Scandiumpurpuratlösung ein, so färbt sie sich sofort violett, während die S.E., Ca, Zr und Th (wenn sie als Chlorid oder Nitrat angewandt wurden) unverändert bleiben. Das Scandium wird also als eiziges aus dem



Murexid

Purpuratkomplex in den Nitrilotriacetatkomplex verdrängt, so dass in dieser Gruppe ein spezifisches Verhalten für Sc vorliegt. Die Gelbfärbung von Murexid

[1] G. BECK, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 357; *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 9; *Mikrochemie*, 27 (1939) 47.

durch diese Elemente wird durch einen grossen Ueberschuss von Al und Be nicht gestört. Dagegen schlägt bei Zugabe von Oxalat bei all diesen Elementen die gelbe Farbe nach violett um, mit Weinsäure nur bei Sc, Zr und Th, nicht aber bei Ca und den S.E.

Charakteristisch ist auch das Verhalten gegen Jodat. Eine gelbe Thoriumpurpuratlösung wird mit Natriumjodat oder Jodsäure violett, da der Thoriumkomplex zu instabil ist, und Thoriumjodat gefällt wird. Lösungen von Sc uns S.E. bleiben gelb, und durch Natriumacetat wird nur Sc rot gefärbt. Ganz verschieden verhält sich Zirkonium. Eine gelbe Zirkoniumpurpuratlösung wird mit Natriumjodat zwar ebenfalls violett, beim vorsichtigen Ansäuern mit Schwefelsäure, oder bei direkter Verwendung von Jodsäure fällt ein gelber beständiger Niederschlag aus, während bei den andern im sauren Milieu die Farbe infolge Hydrolyse des Murexids rasch ausbleicht. Erfassungsgrenze für Sc = 6γ/cc. Beim Nachweis sehr kleiner Mengen wird die Purpuratlösung soweit verdünnt, dass die Farbe gerade noch deutlich sichtbar ist; man kann dann noch deutlich die Aufhellung nach gelb bemerken und das Wiedererscheinen von violett nach Zugabe von Nitrilotriacetat. Sind nur ganz geringe Spuren von S.E. vorhanden, so muss man eine sehr verdünnte Lösung von Nitrilotriessigsäure anwenden, da sonst infolge der Massenwirkung auch hier die Farbe nach violett umschlägt.

Erfassungsgrenze für Ceriterden = 20 γ/cc, für Thorium 30 γ/cc und für Zirkonium 75 γ/cc. Die geringere Empfindlichkeit in letzterem Fall hängt damit zusammen, dass der Komplex bei starker Verdünnung hydrolysiert.

Es wurde nun versucht auf Grund dieses Verhaltens das Scandium gegen Murexid zu titrieren. Dabei erwies es sich als vorteilhafter die verdünnte Scandiumsulfatlösung aus der Bürette zu einer Murexidlösung von bekanntem Gehalt zufliessen zu lassen. Es wurden ~40 mg Murexid in 2 — 3 cc Wasser gelöst und mit einer Lösung enthaltend 4.52 mg $Sc_2(SO_4)_3$ pro cc auf hellgelb titriert, wovon 0.22 cc gebraucht wurden entsprechend 0.99 mg. Für das Verhältnis 3 Murexid : 1 $Sc_2(SO_4)_3$ berechnen sich 1.01 mg. Der Umschlag ist allerdings nicht sehr scharf. Beim Verhältnis 3 Murexid : 1 Sc entsprechend 0.11 cc ist die Lösung tief orange gefärbt. Dies scheint auch einem Umschlagspunkt zu entsprechen.

Es wurde ferner versucht das Scandiumpurpurat mit Nitrilotriessigsäure zu titrieren. Zu diesem Zweck wurden 2.62 mg $Sc_2(SO_4)_3$ in wenig Wasser gelöst und mit 2 Tropfen Murexidlösung versetzt und mit einer Lösung titriert, die 5.7 mg Nitrilotriessigsäure im cc enthielt. Bis zur bleibenden Rotfärbung wurden 0.90 cc verbraucht, entsprechend 5.13 mg $N(CH_2COOH)_3$. Für das Verhältnis 1 Sc : 2 NAc_3 berechnen sich 5.26 mg. Der Umschlag ist auch hier nicht sehr scharf.

Die Unterschiede zwischen Scandium und den S.E. werden mit steigender Verdünnung immer geringer und verschwinden bei hoch verdünnten Lösungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Reaktionen des Scandiums, der Seltenen Erden, des Zirkoniums und des Thoriums, und eine Nachweismethode für Scandium mit Murexid beschrieben, ferner eine Titrationsmethode des Scandiums mit Murexid und Nitrilotriacetat.

SUMMARY

The author describes the reactions of scandium, the rare earths, zirconium, and thorium with murexid, as well as a qualitative method for the detection of scandium with the same reagent. A titrimetric method for the determination of scandium with murexid and nitrilotriacetate is proposed.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit les réactions du scandium, des terres rares, du zirconium, et du thorium avec le murexid, ainsi qu'une recherche qualitative du scandium avec le même réactif. Finalement, il propose une méthode titrimétrique du scandium avec murexid et nitrilotriacétate.

Eingegangen den 22. Juli 1946

INTERNATIONAL UNION OF CHEMISTRY

Renewed contact of the Bureau, the Council and the Committee of the International Union of Chemistry was established in London from July 24—27, 1946. The reunion meetings were presided over by Prof. M. T. BOGERT (N.Y.), president of the Union since the XIIIth. conference (Rome 1938).

The participants gathered pleasantly on the premises of the Royal Society, whose president, Professor Sir ROBERT ROBINSON is Vice-President of the Union as well, the cordiality of our British hosts created an excellent atmosphere in which to spend these days.

Nineteen nations under twenty three suborganizations of the Unions answered the call of her president: Argentine, Belgium, Brazil, Bulgaria, Canada, Denmark, United States, France, Great Britain, Italy, Norway, Netherlands, Poland, Rumania, Sweden, Switzerland, Tchecho Slovakia, U.R.S.S. and Yugoslavia. Representatives of India and Iran were also present.

Sir ROBERT ROBINSON welcomed the delegates. President BOGERT thanked him and painted a masterly picture of the state of the Union since the second worldwar forced it to become dormant. The Bureau actually comprises besides the President and Professor BIILMANN (Denmark), outgoing president, eight Vice-Presidents: Professors BOUGAULT (France), DONY HENAULT (Belgium), NESNEMYANOV (U.R.S.S.), Sir ROBERT ROBINSON (Great-Britain), SWAIN (U.S.A.), THE SVEDBERG (Sweden), SWIETOSLAWSKI (Poland), and TOMITCH (Yugoslavia), and the Secretary General Professor R. DELABY (France). Dr L. H. LANGITT (Great-Britain) again holds the position of president of the Financial Committee.

The rebirth of the Union was decided upon in May 1945, at the occassion of an inquiry lunch for which were invited by the British Committee for Chemistry (President Sir IAN HEILBRON) foreigners present in England because of their functions. The reconstructed Bureau at once made useful decisions and proceeded to all necessary administratory acts; next the reunion of 1946 was organized, and became a quick success.

The majority of the *fifteen subcommittees* of the Union could be united. We are not able to report here even the essentials of the labour that they accomplished during the war. In any case they projected plans for future research that shall be presented at the XIVth. conference in 1947.

The *Bureau* and *Council* had several sessions; numerous questions were examined, many decisions taken, and a detailed account is to be published thereof.

Here are indicated the most important ones:

The XIVth. Conference shall be held from July 21—24, 1947, during the International Congress of pure and applied Chemistry that shall be held in London from July 18—25 1947 to celebrate the (first) Centennial of the Chemical Society (July 15—17).

An Action Committee is formed, it consists of the Bureau, the President of the Financial Committee, and five members designated by the Bureau: Professors: BERNER (Norway), BRINER (Switzerland), Sir IAN HEILBRON (Great-Britain), KRUYT (Netherlands), VOTOCEK (Tchechoslovakia). They are given full power until the opening of these reunions.

As for contributions from the organizations of the belonging nations it has been decided not to raise those of 1940—1945, to deposit the one of 1946 as well as those carried over from 1939 and 1938.

Three new international committees are formed: a macromolecular Chemistry Committee, a Toxicology Committee to determine minute quantities of toxic substances in industrial atmospheres, and a Committee for the normalization of laboratory material. Also there shall be constructed a Committee for the normalization of the purity of chemical products, which was created in 1938, but has not yet been able to function.

The delegates of the nations represented could also seek contact with these colleagues from Britain during receptions which the latter had organized in their honour.

The *Chemical Society* invited them to a lunch and her president, Professor HINSHELWOOD, said in a humorous toast that he was satisfied to see how international cooperation resumes its activity across various tracks of the Union. The *Society of Chemical Industry* received them at a dinner, and its President, Dr L. H. LAMPITT, congratulated himself on finding himself again today about to take on new and important tasks after recalling the foundation of the Union as a result of the efforts of KESTNER and Professor ARMSTRONG.

In brief, this resumed contact is the prelude to great manifestations in 1947 that are heralded thus under most fortunate auspices.

UNE GÉNÉRALISATION DE LA THÉORIE DE BRÖNSTED EN CHIMIE ANALYTIQUE

par

G. CHARLOT, J. P. WOLFF ET S. LACROIX*

Ecole de Physique et de Chimie Industrielles, Paris (France)

THÉORIES DE LEWIS ET DE USANOVICH

La théorie classique de l'oxydo-réduction, qui est vieille de 50 ans, explique les réactions par l'échange d'électrons.

La théorie de BRÖNSTED-LOWRY[1] d'échange des protons comme explication des réactions acido-basiques, date de 1923.

L'analogie des deux types de réactions a déjà été soulignée et utilisée[2].

D'autres auteurs ont cherché à généraliser ces conceptions et à unifier l'ensemble des réactions. Ainsi, G. N. LEWIS[3] classe la plupart des composés en deux catégories "acides" et "bases" suivant leur structure électronique. USANOVICH[4] distingue aussi les "acides" et les "bases" suivant leur possibilité d'échange de particules chargées: électrons, protons, ions.

Cette unification souligne l'analogie qui existe entre les différents types de réactions et permet l'emploi des mêmes raisonnements dans tous les cas. Mais il est insuffisant de dresser un tableau des "acides" et des "bases" si l'on ne peut évaluer leurs forces relatives; ce qui est indispensable si on veut prévoir les réactions. Or, la force des "acides" et des "bases" définis selon LEWIS ou USANOVICH, varie suivant le type de particule échangée, ce qui n'est pas surprenant, étant données les grandes différences de nature qui existent entre l'électron, le proton, les ions et les molécules polaires. De plus, à chaque acide correspondent, non pas une base comme dans la théorie de BRÖNSTED, mais plusieurs bases suivant la nature de la particule mise en jeu.

Aussi pensons-nous que, s'il est avantageux de considérer que toute réaction se ramène à un échange de particules, il est nécessaire de distinguer dans chaque cas la nature de la particule échangée: Cl^-, SCN^-, Al^{+3}, etc. . . . A chaque type de particule nous appliquons les raisonnements que BRÖNSTED a utilisés pour l'échange des protons. C'est donc très exactement une généralisation de la théorie de BRÖNSTED que nous proposons.

---

* M. le Professeur VALENSI, Melle BÉZIER, MM. R. GAUGUIN et L. DUCRET ont apporté des critiques et des suggestions dont il a été tenu compte dans ce mémoire.

Bibliographie p. 89.

DIFFÉRENTS TYPES DE RÉACTIONS

1. *Echanges d'électrons*

Ce sont les réactions d'oxydo-réduction.

Un réducteur est un corps donneur d'électrons. Un oxydant est un composé accepteur d'électrons. On définit ainsi le couple "oxydo-réducteur".

$$\text{Réducteur} \rightleftarrows \text{Oxydant} + e$$

Exemple de réaction d'oxydo-réduction: les sels cériques oxydent les sels ferreux:

$$\begin{aligned} Fe^{++} &\rightleftarrows Fe^{+3} + e \\ Ce^{+4} + e &\rightleftarrows Ce^{+3} \\ Ce^{+4} + Fe^{++} &\rightleftarrows Ce^{+3} + Fe^{+3} \end{aligned}$$

2. *Echanges de protons*

Ce sont les réactions de protolyse ou de neutralisation.

Un acide est un corps donneur de protons. Une base est un corps accepteur de protons. On définit le couple "acide-base":

$$\text{Acide} \rightleftarrows \text{Base} + H^+$$

Exemple de réaction d'échange de protons: l'aniline est neutralisée par l'acide chlorhydrique:

$$\begin{aligned} HCl &\rightleftarrows Cl^- + H^+ \\ C_6H_5NH_2 + H^+ &\rightleftarrows C_6H_5NH_3^+ \\ HCl + C_6H_5NH_2 &\rightleftarrows Cl^- + C_6H_5NH_3^+ \end{aligned}$$

3. *Echanges d'ions et de molécules polaires*

Ce sont les réactions de formation ou de dissociation des complexes. A chaque type de particule échangée correspond un groupe de réactions: réactions d'échanges de F^-, de SCN^-, de CN^-, de Al^{+3}, de NH_3, etc. . . .

L'un des corps est donneur de la particule considérée: l'autre est accepteur de cette particule.

$$\text{Donneur} \rightleftarrows \text{Accepteur} + \text{Particule}$$

On définit ainsi un couple accepteur-donneur d'une particule.

$$\text{Exemple: } [Cd(CN)_4]^{--} \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- + CN^-$$

Exemple de réaction d'échange de SCN^-. Action des sels ferriques sur le complexe mercurithiocyanique:

Bibliographie p. 89.

$$[Hg(SCN)_3]^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2 + SCN^-$$
$$\underline{Fe^{+3} + S\,CN^- \rightleftarrows [Fe\,S\,CN]^{++}}$$
$$[Hg(S\,CN)_3]^- + Fe^{+3} \rightleftarrows Hg(S\,CN)_2 + [Fe\,S\,CN]^{++}$$

Exemple de réaction d'échange de Ag^+. — Action des cyanures sur le complexe diammino argent:

$$[Ag(NH_3)]_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3$$
$$\underline{2\,CN^- + Ag^+ \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-}$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- + 2\,NH_3$$

INFLUENCE DU SOLVANT. SOLVATATION

1*er cas.* Le solvant est inerte, c'est-à-dire qu'il n'est pas susceptible d'échanger des particules avec les corps qui sont dissous.

2*ème cas.* Le solvant est susceptible de fixer des particules.

Dans ce cas, lorsqu'on met un composé en solution, le solvant est susceptible de fixer, c'est-à-dire de solvater la particule considérée. Le composé "s'ionise".

Ainsi on aura:

$$\text{Donneur} \rightleftarrows \text{Accepteur} + \text{particule}$$
$$\underline{\text{Solvant} + \text{particule} \rightleftarrows \text{particule solvatée}}$$
$$\text{Donneur} + \text{Solvant} \rightleftarrows \text{Accepteur} + \text{particule solvatée}$$

Exemple: Le chlorure mercurique est susceptible de céder Cl^-. L'eau est capable de fixer, c'est-à-dire d'hydrater Cl^-. Lorsqu'on met $HgCl_2$ dans l'eau, il y a donc réaction par échange de la particule Cl^-:

$$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^+ + Cl^-$$
$$\underline{Cl^- + m\,H_2O \rightleftarrows [Cl(H_2O)_m]^-}$$
$$HgCl_2 + m\,H_2O \rightleftarrows HgCl^+ + [Cl(H_2O)_m]^-$$

C'est la réaction d' "ionisation" du chlorure mercurique dans l'eau. $[Cl(H_2O)_m]^-$ est un complexe.

3*ème cas.* Le solvant peut céder des particules.

Il est évident qu'un solvant donné ne peut céder que des particules bien déterminées. L'eau peut céder H^+, OH^-, O^{--}. L'acide cyanhydrique liquide H CN, considéré comme solvant, ne peut céder que H^+ ou CN^-. Donc, les solvants sont en général accepteurs et non donneurs de la particule considérée. Dans le cas particulier où ils sont à la fois accepteur et donneur, ils sont amphiionolytiques. Ainsi, l'eau est amphiprotolytique.

Notation simplifiée. Non seulement Cl^-, mais aussi $HgCl^+$ et encore les molécules sont solvatés. Nous simplifierons les notations comme on le fait habituellement en supprimant les molécules de solvant dans les équations de réaction, dans un grand nombre de cas, en particulier lorsque les composés avec l'eau sont peu stables par rapport aux composés étudiés.

Bibliographie p. 89.

Les particules échangeables n'existent pratiquement pas à l'état libre. Ainsi H^+ dans

$$\text{Acide} \rightleftarrows \text{Base} + H^+$$

Elles ne figurent plus dans les équations de réaction, par exemple:

$$\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Acide}_2 + \text{Base}_1$$

Remarques

1. Les échanges peuvent se produire dans un milieu comportant plusieurs phases: précipitation, dégagement de gaz, présence de plusieurs liquides non miscibles.

Exemples de systèmes comportant la précipitation:

$$Ag^+ + e \rightleftarrows \underline{Ag}\downarrow$$

$$Ag^+ + H_2O \rightleftarrows \underline{AgOH}\downarrow + H^+$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows \underline{AgCl}\downarrow$$

2. Les composés peuvent échanger simultanément plusieurs particules de types différents

Exemples: 1 — *Milieu homogène.*

— Le système met en jeu à la fois des électrons et des protons. Par exemple, l'ion permanganique MnO_4^- joue à la fois le rôle d'un oxydant et d'une base:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightleftarrows Mn^{++} + 4\,H_2O$$

C'est une base dans:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ \rightleftarrows [Mn(H_2O)_4]^{+7} \quad \text{(fictif)}$$

et un oxydant dans le système:

$$Mn^{+7} + 5\,e \rightleftarrows Mn^{++} \quad \text{(fictif)}$$

On peut avoir par exemple échanges de protons et d'ions. Ainsi, le complexe ferri fluorhydrique peut jouer le rôle d'un complexe donneur de Fe^{+3} et d'une base:

$$[FeF]^{++} + H^+ \rightleftarrows Fe^{+3} + HF$$

Il peut céder Fe^{+3}:

$$[FeF]^{++} \rightleftarrows Fe^{+3} + F^-$$

F^- est une base:

$$F^- + H^+ \rightleftarrows HF$$

— On peut avoir échange de deux ions différents autres que le proton:

$$[Ni(CN)_4]^{--} + 2\,[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows 2\,[Ag(CN)_2]^- + [Ni(NH_3)_4]^{++}$$

Il y a à la fois échange de Ag^+ et de Ni^{++} ou de CN^- et de NH_3.

Bibliographie p. 89.

2. *Il y a deux phases.*

— Il peut y avoir échange d'ions et de protons et précipitation. Ainsi, le complexe amminé de l'argent peut être détruit avec précipitation si on fournit des ions Cl^- et des protons:

$$[Ag\,NH_3]^+ + Cl^- + H^+ \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Ag\,Cl} + NH_4^+$$

— On peut avoir toutes les combinaisons d'échanges de particules prises deux à deux et aussi plus de deux particules.

L'étude de tous ces systèmes est importante. Elle correspond aux variations de propriétés oxydo-réductrices en fonction du p_H, à la stabilité des complexes en fonction du p_H, aux variations des propriétés oxydo-réductrices par formation de complexes, etc. . . . Si on y joint la précipitation, on a les phénomènes de variation de solubilité en fonction du p_H, des propriétés oxydo-réductrices par précipitation, etc. . . . Au cours de l'extraction par des solvants organiques, on a les variations de solubilité ou de stabilité des complexes en fonction du p_H, etc. . . .

Ces phénomènes constituent tous des chapitres importants de la chimie analytique.

3. L'échange peut évidemment concerner aussi bien les cations que les anions et les molécules polaires. Ainsi, dans:

$$[Fe\,S\,CN]^{++} + F^- \rightleftarrows [Fe\,F]^{++} + S\,CN^-,$$

on échange Fe^{+3} de $S\,CN^-$ à F^-, ce qui est plus simple que de considérer l'échange simultané de $S\,CN^-$ et de F^-.

PRÉVISION DES RÉACTIONS. POTENTIEL D'ÉCHANGE DES PARTICULES

Les réactions réversibles d'échange de particules peuvent être prévues si l'on fait correspondre à chaque système une grandeur convenable qui indique sa capacité d'échange de la particule considérée.

Soit le système simple:

$$A \rightleftarrows B + p$$

p représentant la particule chargée considérée.

On peut définir selon la méthode classique un potentiel, fictif ou réel suivant les cas, correspondant à l'échange de la particule.

Il est de la forme:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{m} \log \frac{|A|}{|B|} \text{ à la température ordinaire.}$$

E_0 est une constante donnée pour un système déterminé dans un solvant donné; m est la charge de la particule avec son signe. S'il s'échange n particules, on aura au dénominateur n m. | A | et | B | sont les activités de A et de B.

Bibliographie p. 89.

SOLUTIONS AQUEUSES

1. *Echange de protons.*

Les molécules d'eau peuvent agir comme acide ou comme base; H_2O est amphiprotolytique (BRÖNSTED).

$$\underset{\text{Base}}{H_2O} + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

$$\underset{\text{acide}}{H_2O} \rightleftharpoons HO^- + H^+$$

Lorsqu'on met un acide dans l'eau, il échange ses protons avec le solvant:

$$\text{Acide} + H_2O \rightleftharpoons \text{Base} + H_3O^+ \quad \text{(II)}$$

Potentiel d'acidité. Il est donné par

$$E = E_0 + 0.058 \log \frac{|\text{ Acide }|}{|\text{ Base }|}$$

Remarque. Le potentiel d'acidité est fictif, mais on peut mesurer un potentiel identique à une constante près, soit au moyen d'électrodes oxydo-réductrices convenables ou, en présence d'eau, avec l'électrode de verre.

p_H. A l'équilibre (II) correspond la constante d'action de masses:

$$\frac{|\text{ Base }| \cdot |\ H_3O^+\ |}{|\text{ Acide }| \cdot |\ H_2O\ |} = K$$

La concentration totale des molécules d'eau $|\ H_2O\ |_4$ change peu; on peut donc écrire:

$$\frac{|\text{ Base }| \cdot |\ H_3O^+\ |}{|\text{ Acide }|} = K_A \quad \text{(III)}$$

Plus l'acide sera fort, plus $|\ H_3O^+\ |$ sera grand et l'on pourra définir la capacité d'échange de protons du système acide-base par K_A ou par $p_{K_A} = -\log K_A$. L'état d'acidité de la solution sera défini par $|\ H_3O^+\ |$ ou par $p_H = -\log |\ H_3O^+\ |$ et l'on aura d'après (III)

$$p_H = p_{K_A} + \log \frac{|\text{ Base }|}{|\text{ Acide }|}$$

On voit que p_H et E, p_{K_A} et E_0 sont proportionnels.

Les valeurs de p_{K_A} (ou de E_0) dans l'eau sont connues. On peut donc prévoir les réactions acido-basiques dans l'eau.

Quelques règles permettent de prévoir approximativement les réactions dans les solvants autres que l'eau[5].

Bibliographie p. 89.

Exemples de constantes acido-basiques

Solvant : eau
Echange de protons

Acide	Base	pK	E_0
H Cl	Cl^-	< -1.7	> 0
H_3O^+	H_2O	— 1.7	0
$H SO_4^-$	SO_4^{--}	+ 1.0	— 0.16
$H CO_2H$	HCO_2^-	+ 3.7	— 0.31
$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	+ 4.6	— 0.36
H CN	CN^-	+ 9.2	— 0.63
H S^-	S^{--}	+ 14.2	— 0.92
H_2O	HO^-	+ 15.7	— 1.01
Na^+ aq	Na OH	—	—

Solvant : chlorobenzène[6]
Echange de protons

Acide	Potentiel
Bleu de bromophénol	0.207 V
Trichloracétique . .	0.202
Dichloracétique . . .	0.151
Monochloracétique . .	0.046
o-Nitrobenzoïque . . .	0.044
Dinitrophénol	0.000
Benzoïque	— 0.034
Acétique	— 0.060
Propionique	— 0.064

2. *Echange d'électrons*

L'eau peut être oxydante ou réductrice :

$$2\,H_2O + 2\,e \rightleftarrows H_2 + 2\,HO^-$$
$$2\,H_2O - 4\,e \rightleftarrows 4\,H^+ + O_2$$

Mais ces réactions sont lentes en l'absence de catalyseur et pratiquement l'eau se comporte souvent comme un solvant inerte.

Potentiel d'oxydo-réduction. Il est donné par $E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{|\text{Oxydant}|}{|\text{Réducteur}|}$.

C'est la grandeur habituellement utilisée pour étudier les phénomènes d'oxydo-réduction.

$p\varepsilon - r_H$. On peut ici définir une grandeur analogue au p_H. Le r_H convient très mal du point de vue pratique et, par ailleurs, fait intervenir l'échange de protons.

Une grandeur analogue au p_H serait le $p\varepsilon$.[2]

Exemple de constantes

SOLVANT: EAU. ÉCHANGE D'ÉLECTRONS

Oxydant	Réducteur	E
Ci_3^+	Ci^{++}	— 0.40
V^{3+}	V^{++}	— 0.20
H^+	H_2	0.00 pour p_{H_2} = 1 at
Ff^{3+}	Ff^{++}	+ 0.75
Cf^{4+}	Cf^{3+}	+ 1.70
Ag^{++}	Ag^+	+ 1.89

Bibliographie p. 89.

3. *Echange d'ions et de molécules polaires*

L'eau hydrate tous les ions, c'est-à-dire peut fixer les ions. Ainsi, lorsqu'on met $HgCl_2$ dans l'eau, on a échange de Cl^-:

$$\begin{aligned} HgCl_2 &\rightleftarrows HgCl^+ + Cl^- \\ \underline{Cl^- + m\,H_2O} &\rightleftarrows \underline{[Cl(H_2O)_m]^-} \\ HgCl_2 + m\,H_2O &\rightleftarrows [HgCl]^+ + [Cl(H_2O)_m]^- \end{aligned}$$

Mais l'eau n'est pas amphiionolytique, c'est-à-dire qu'elle n'est pas susceptible de céder des particules, sauf H^+, O^{--}, OH^-.

Potentiel. On peut définir un potentiel. Ainsi au système

$$[Hg(SCN)_3]^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2 + SCN^-$$

correspond le potentiel:

$$E = E_0 + 0.058 \log \frac{|\,Hg(SCN)_2\,|}{|\,[Hg(SCN)_3]^-\,|}$$

Au système:

$$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3$$

$$E = E_1 + 0.058 \log \frac{|\,NH_3\,|}{|\,[Ag(NH_3)_2]^+\,|}$$

Remarque. Ce potentiel est fictif. Cependant, on peut mesurer un potentiel analogue au moyen d'électrodes oxydo-réductrices: échange de Ag^+ au moyen d'un fil d'argent par exemple.

Concentration caractéristique

En pratique, il est plus commode en général d'utiliser les concentrations d'une façon analogue à ce que l'on fait avec le p_H.

Exemple: Echange de Cl^-.

$$HgCl_2 + m\,H_2O \rightleftarrows [HgCl]^+ + [Cl(H_2O)_m]^-$$

d'où

$$\frac{|\,[HgCl]^+\,| \cdot |\,[Cl(H_2O)_m]^-\,|}{|\,HgCl_2\,| \cdot |\,H_2O\,|^m} = K$$

$|\,H_2O\,|$ est sensiblement constante, d'où:

$$\frac{|\,[HgCl]^+\,| \cdot |\,Cl^-\ aq.\,|}{|\,HgCl_2\,|} = K'$$

et $p\,Cl^- = p_K + \log \dfrac{|\,[HgCl]^+\,|}{|\,HgCl_2\,|}$

Bibliographie p. 89.

Remarque. Nos connaissances sur les complexes en solution sont très limitées. Leur composition elle-même a rarement été étudiée et on ne possède qu'un petit nombre de constantes.

Exemples de constantes

SOLVANT: EAU. ÉCHANGE DE CN^-

Donneur	Accepteur	pK
$[Cd\ (CN)_4]^{--}$	$[Cd\ (CN)_3]^-$	2.5
$[Cd\ CN]^+$	Cd^{++} aq	4.5
$[Hg\ (CN)_4]^{--}$	$[Hg\ (CN)_3]^-$	10.2
$[Hg\ (CN)_3]^-$	$Hg\ (CN)_2$	10.2
$Hg\ (CN)_2$	$[Hg\ CN]^+$	10.5
$[Hg\ CN]^+$	Hg^{++} aq	10.5

Applications

Partant de ces définitions, on peut refaire l'étude des réactions en solution aussi bien en vue de l'analyse qualitative que de l'analyse quantitative. Le tableau de la page 82 rassemble quelques propriétés fondamentales. Nous donnons ci-dessous quelques exemples-types.

INDICATEURS. ÉLECTRODES INDICATRICES. FIN DES RÉACTIONS EN ANALYSE QUANTITATIVE

La fin des réactions est rendue accessible en analyse quantitative au moyen d'indicateurs ou au moyen d'électrodes indicatrices dans de nombreux cas.

On appelle indicateurs de p_H les composés qui changent de façon visible (couleur, fluorescence, précipitation, etc. . . .) sous l'influence de l'échange de protons. Les plus simples et les plus importants sont des acides et des bases colorés.

On définit d'une façon analogue les indicateurs de potentiel d'oxydo-réduction.

De même, on appelle indicateurs de concentration, de Fe^{+3} par exemple, les composés qui changent de façon visible sous l'influence de l'échange de Fe^{+3}. Ainsi, SCN^-, aq. incolore est susceptible de fixer Fe^{+3} pour donner $[Fe\ SCN]^{++}$ rouge. C'est un indicateur de concentration de Fe^{+3}.

La plupart des électrodes fonctionnent par échange d'électrons. (Electrode de verre, à Ag Cl fondu exceptées). Comme les indicateurs, elles seront indicatrices de p_H si elles mettent en outre en jeu l'échange de protons; indicatrices de la concentration de Cl^- par exemple, si elles mettent en outre en jeu l'échange de Cl^-, etc. . . .

Parmi les nombreux types de réactions, nous allons prendre quelques exemples et montrer comment il est commode d'utiliser les analogies ainsi créées. Dans chaque cas nous prendrons un exemple concret.

Bibliographie p. 89.

ANALOGIES ENTRE LES DIVERS TYPES DE RÉACTIONS

Particules mises en jeu	e	H^+	CN^-
Couple	Réducteur $\rightleftarrows$ oxydant + e $Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+3} + e$	Acide $\rightleftarrows$ Base + H^+ $HF \rightleftarrows F^- + H^+$	Donneur $\rightleftarrows$ Accepteur + CN^- $Hg(CN)_2 \rightleftarrows HgCN^+ + CN^-$
Réaction	A un réducteur fort correspond une base faible et réciproquement d'oxydo-réduction $Ce^{+4} + Fe^{++} \rightleftarrows Ce^{+3} Fe^{+3}$	A un acide fort correspond une base faible et réciproquement de neutralisation ou de protolyse $HF + NH_3 \rightleftarrows F^- + NH_4^+$	A un donneur fort correspond un accepteur faible et réciproquement d'échange d'ions (complexes) $H(CN)_2 + Cu^+ \rightleftarrows CuCN + HgCN^+$
Echange de plusieurs particules	Valence	Nombre d'acidités	Coordinence
Ampholytes	Polyoxydants $V^{+4} — V^{+3} — V^{++}$	Polyacides $H_2CO_3 — HCO_3^- — CO_3^{--}$	Polydonneurs (poly complexes) $Hg(CN)_2 — HgCN^+ — Hg^{++}$
Dismutation	V^{+3} $2\,V^{+3} \rightleftarrows V^{+4} + V^{++}$	HCO_3^- $2HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + CO_3^{--}$	$HgCN^+$ $2\,HgCN^+ \rightleftarrows Hg(CN)_2 + Hg^{++}$
Solution-tampon	$Oxydant_1 + Réducteur_1$ $Fe^{+3} + Fe^{++}$	$Acide_1 + Base_1$ $HF + F^-$	$Donneur_1 + accept._1$ $Hg(CN)_2 + HgCN^+$
Indicateurs	rédox	de pH	de p CN^-
Electrodes indicat.	rédox	de pH	de p CN^-
Solvants inertes	$C Cl_4$, $C_6 H_6$	$C_6 H_5 NO_2$, $C Cl_4$	?
Solutions aqueuses	Réactions très lentes	Acide + $H_2O \rightleftarrows$ Base + H_3O^+ Base + $H_2O \rightleftarrows$ Acide + HO^-	$Hg(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows Hg\,CN^+ + [CN(H_2O)_m]^-$ L'eau ne cède pas CN^-
Potentiel	Oxydants forts $2\,F_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{é}} 4F^- + 4\,H^+ + O_2$ Réducteurs forts $2Na + 2\,H_2O \rightarrow 2Na^+ + H_2 + 2\,HO^-$ d'oxydo-réduction $E = E_0 + 0.06 \log \frac{\lvert Ox \rvert}{\lvert Réd \rvert}$	Acides forts $H\,Cl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$ Bases fortes $NaOH + H_2O \rightarrow Na^+\,H_2O + HO^-$ d'acidité $E = E_0 + 0.06 \log \frac{\lvert Base \rvert}{\lvert Acide \rvert}$	Donneurs forts (complexes instables) $Na\,Cl + aq \rightarrow Na^+aq + Cl^-aq$ L'eau ne peut céder la particule d'échange d'un ion donné (complexes) $E = E_0 + 0.06 \log \frac{\lvert accept. \rvert}{\lvert donneur \rvert}$
Concentration caractéristique	$p\varepsilon$ [2]	$pH = pK + \log \frac{\lvert Base \rvert}{\lvert Acide \rvert}$	$p\,CN^- = pK + \log \frac{\lvert accept. \rvert}{\lvert donneur \rvert}$

Bibliographie p. 89.

1. *Echange d'électrons*

Indicateur: o-phénanthroline ferreuse — e ⇆ o-phénanthroline ferrique.

Electrode indicatrice. — Fil de platine poli.

Réaction. — $Ce^{+4} + Fe^{++} \rightarrow Ce^{+3} + Fe^{+3}$. La fin de la réaction peut être mise en évidence au moyen d'un indicateur d'oxydo-réduction ou d'une électrode indicatrice d'oxydo-réduction de n'importe quel type. Ainsi l'indicateur peut être l'o-phénanthroline ferreuse, mais aussi ce peut être un indicateur d'oxydo-réduction des types 4, 5, 7, 10, 11, indiqués ci-dessous.

2. *Echange de protons*

Indicateur: Forme acide de la phénolphtaleine ⇆ forme basique de la phénolphtaléine + protons.

Réaction. — $H F + Na OH \rightarrow F^- + Na^+, H_2O$.

La fin de la réaction peut être mise en évidence au moyen d'indicateurs ou d'électrodes indicatrices de p_H, quel que soit leur type: phénolphtaléine, indicateur turbidimétrique de p_H, indicateur de p_H complexe, etc. . . . Electrodes de verre, d'antimoine, à quinhydrone, à hydrogène, etc. . . .

3. *Echange d'ions*

Indicateur de concentration de $S CN^-$:

$$[Fe S CN]^{++} \text{ (rouge)} \quad \rightleftarrows \quad Fe^{3}_{+} + SCN^-$$

Rédaction. — $[Hg S CN]^{++} + S CN^-$ aq. $\rightarrow Hg. (S CN)_2 +$ aq

Un indicateur ou une électrode indicatrice de concentration de $S CN^-$ de n'importe quel type conviennent.

Indicateur : Fe^{3+}.

Electrode : Ag–Ag S CN

4. *Echange de protons et d'électrons*

Indicateur. — Soit l'o-toluidine, on a: Oxydant + H^+ + e ⇆ Réd.

C'est un indicateur d'oxydo-réduction qui change de couleur par oxydation ou réduction à un p_H donné.

C'est un indicateur de p_H qui change de couleur par variation de p_H à un potentiel d'oxydo-réduction donné. Ainsi si on fixe le potentiel au moyen d'un mélange tampon d'oxydo-réduction, par exemple ferricyanure-ferrocyanure, l'addition d'acide entraînera la formation de la forme réduite et l'addition de base entraînera la formation de la forme oxydée.

Electrodes. — Electrode à hydrogène:

$$2 H^+ + 2 e \quad \rightleftarrows \quad H_2$$

Electrode à quinhydrone:

$$C_6 H_4 O_2 + 2 H^+ + 2 e \quad \rightleftarrows \quad C_6 H_4 (OH)_2$$

Bibliographie p. 89.

Réaction. $ClO^- + 2\,H_3O^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + 3\,H_2O$.

La fin de la réaction peut être mise en évidence par un indicateur de p_H ou par un indicateur d'oxydo-réduction. Même remarque avec les électrodes: électrode de verre ou fil de platine par exemple.

5. *Echange d'ions et d'électrons*

Analogie avec le cas précédent. H^+ est remplacé par un autre ion.

Indicateur. — $[Fe\,S\,CN]^{++} + e \rightleftarrows Fe^{++} + S\,CN^-$.

C'est un indicateur d'oxydo-réduction qui vire à un potentiel donné, pour une concentration donnée de $S\,CN^-$. C'est un indicateur de concentration de $S\,CN^-$ pour un potentiel d'oxydo-réduction fixé.

— A un système non coloré, on peut associer un indicateur:

Soit le système:

$$Co^{++} + 6\,CN^- - e \rightleftarrows [Co\,(CN)_6]^{3-}.$$

Associons-lui du bleu de méthylène (indicateur d'oxydo-réduction) le système deviendra:

$Co^{++} + 6\,CN^-$ + bleu de méthylène $\rightleftarrows [Co\,(CN)_6]^{3-}$ + leuco dérivé du bleu de méthylène.

L'ensemble Co^{++} + bleu de méthylène constitue un indicateur de concentration de CN^- qui virera du bleu à l'incolore à partir d'une certaine concentration de CN^-.

Réaction. $[Fe\,S\,CN]^{++} + Ti^{+3} \rightarrow Fe^{++} + S\,CN^- + Ti^{+4}$.

La fin de la réaction peut être déterminée au moyen d'un indicateur ou d'une électrode de concentration de $S\,CN^-$ ou au moyen d'un indicateur d'oxydo-réduction ou d'une électrode de platine.

6. *Echange de protons et d'ions*

Indicateur. — Soit le système

$$NH_4^+ + Ag^+ \rightleftarrows [Ag\,(NH_3)]^+ + H^+.$$

Il est incolore. On peut lui associer un indicateur de p_H, par exemple la thymolphtaléine. et l'on a alors:

$$NH_4^+ + Ag^+ + I_B \rightleftarrows [Ag\,(NH_3)]^+ + I_A.$$

En appelant I_A et I_B les formes acide et basique de l'indicateur.

L'ensemble NH_4^+ + thymolphtaléine constitue donc un indicateur de concentration de Ag^+. Par addition de Ag^+, on a virage du bleu à l'incolore. En pratique, à une goutte de thymolphtaléine on ajoute NH_3 jusqu'à virage au bleu, il se fait NH_4^+ et la forme basique de l'indicateur.

Réactions avec précipitation

On a les mêmes types de réaction. Il y a maintenant deux phases. Les indicateurs sont appelés indicateurs turbidimétriques.

Bibliographie p. 89.

7. *Echange d'électrons*

Indicateur d'oxydo-réduction. $+ Ag^+ + e \rightarrow \underset{\text{noir}\downarrow}{Ag}$.

Electrodes. — Electrode d'argent. Electrode de mercure, etc. . . .

Réaction. $Ag^+ + Ti^{+3} \rightarrow \underset{\downarrow}{Ag} + Ti^{+4}$. Fin de la réaction au moyen d'un indicateur ou d'une électrode d'oxydo-réduction de n'importe quel type.

8. *Echange de protons*

Indicateur de p_H. — Mg^{++} jaune thiazol (jaune) $+ 2\ H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2$ jaune thiazol (rouge) $+ 2\ H^+$.

Electrode. — Peut être l'électrode de verre.

Réaction. $Al^{+3}, 3\ H_2O + 3\ OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3} + 3\ H_2O$. Fin de la réaction au moyen d'un indicateur de p_H ou d'une électrode indicatrice de p_H.

9. *Echange d'ions*

Indicateur de concentration de Ag^+. — $I^- + Ag^+ \rightleftarrows \underset{\downarrow}{AgI}$.

Electrode. Ag Cl fondu (I. M. KOLTHOFF), etc. . . .

Réactions. — $2\ [Fe(CN)_6]^{-4}, aq_1 + 2\ K^+ + 3\ Zn^{++} \rightarrow \underset{\downarrow}{[Fe(CN)_6]_2\ K_2\ Zn_3} + aq.$

Fin de la réaction au moyen d'un indicateur de concentration de $[Fe(CN)]_6^{-4}$, nitrate d'uranyle par exemple.

— $Ag^+\ aq + Cl^- \rightarrow \underset{\downarrow}{AgCl} + aq$. Indicateur de concentration de Ag^+ : Chromate.

10. *Echange de protons et d'électrons*

Electrode d'antimoine : $Sb + 3\ H_2O - 3\ e \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Sb(OH)_3} + 3\ H^+$. Elle est indicatrice de p_H s'il n'y a pas échange d'électrons.

11. *Echange d'ions et d'électrons*

Indicateurs. Soit le système :

$Ce^{+3} + 4\ F^- - e \rightleftarrows \underset{\downarrow}{CeF_4}$. Il est incolore. On peut lui associer un indicateur d'oxydo-réduction ; on a par exemple :

$Ce^{+3} + 4\ F^-$ + o-phénanthroline ferrique $\rightleftarrows \underset{\downarrow}{Ce\ F4}$.

+ o-phénanthroline ferreuse.

L'ensemble Ce^{+3} + o-phénanthroline ferrique (obtenu pratiquement par Ce^{+4} + o-phénanthroline ferreuse) constitue un indicateur de concentration de F^-. Il vire du bleu au rouge pour une concentration donnée de F^-.

Bibliographie p. 89.

Soit le système:

$$2\,[Fe\,(CN)_6]^{-3} + 2\,K^+ + 3\,Zn^{++} + 2\,e \rightleftarrows \underline{[Fe\,(CN)_6]_2\,K_2\,Zn_3}\downarrow$$

Si on associe à ce système incolore un indicateur d'oxydo-réduction la diphénylamine, on a:

$$2\,[Fe\,(CN)_6]^{-3} + 2\,K^+ + 3\,Zn^{++} + I_{réd.} \rightleftarrows \underline{[Fe\,(CN)_6]_2\,K_2\,Zn_3}\downarrow + I_{ox.}$$

En appelant $I_{réd}$ la forme réduite et I_{ox} la forme oxydée de l'indicateur.

L'ensemble $[Fe\,(CN)]^{-3} + 2\,K^+$ + diphénylamine constitue un indicateur de concentration de Zn^{++}. Il est utilisé dans le dosage de Zn^{++} par le ferrocyanure.

Electrode. Argent — Chlorure d'argent:

$$Ag - e + Cl^- \rightleftarrows \underline{AgCl}\downarrow$$

Indicatrice de concentration de Cl^- s'il n'y a pas échange d'électrons.

Indicatrice d'oxydo-réduction s'il n'y a pas échange de Cl^-.

12. *Echange de protons et d'ions*

Réaction:

$$PO_4H_2^- + 3\,Ag^+, aq. + 2\,OH^- \rightarrow \underline{PO_4Ag_3}\downarrow + 2\,H_2O + aq.$$

Fin de la réaction: indicateur de p_H (rouge de méthyle); indicateur de concentration de Ag^+.

Indicateurs électrométriques

On peut associer un système, non à un indicateur comme il a été vu précédemment dans certain cas, mais à une électrode d'oxydo-réduction.

Soit le système:

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,e \rightleftarrows I^\circ + 3\,H_2O.$$

Tout se passe comme s'il y avait réaction d'échange d'électrons avec l'électrode. Et l'électrode est alors indicatrice de p_H si aucun autre système n'échange d'électrons.

SOLUTIONS-TAMPONS

Lorsqu'on veut fixer le milieu dans lequel on effectue des réactions, on est amené à constituer des solutions-tampons. Ainsi, le p_H peut être fixé sensiblement à une valeur donnée au moyen de tampons constitués par des mélanges de l'acide et de la base correspondante.

Le p_H d'une telle solution est donné par

$$p_H = p_K + \log \frac{|\,Base\,|}{|\,Acide\,|}.$$

Bibliographie p. 89.

On voit aisément d'après la forme logarithmique que l'addition en quantité limitée d'acide ou de base à une telle solution fait peu varier le p_H. Ainsi, le mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium, $CH_3\,CO_2\,H$-$CH_3\,CO_2^-$, fixe le p_H vers 4.8.

On peut de même constituer des solutions tampons d'oxydo-réduction. Ainsi le mélange ferrocyanure-ferricyanure permet de fixer le potentiel d'oxydo-réduction de la solution vers 0.45.

On peut de même fixer la concentration d'un ion dans une solution par constitution d'une solution-tampon. Ainsi, dans un mélange de Fe^{+3} et $[Fe\,S\,CN]^{++}$ l'addition ou le retrait de quantités limitées d'ions $S\,CN^-$ change peu la concentration de $S\,CN^-$ dans la solution.

D'autres types de mélanges tampons peuvent être constitués, correspondant aux autres types de réactions. Ainsi, les composés peu solubles susceptibles d'échanger des protons permettent, comme on le sait, de fixer approximativement le p_H: Zn O, Mg O, etc. . .; on a les mélanges-tampons: Zn^{++} — Zn O; Mg^{++} — Mg O, etc. . . . De même, les sels peu solubles $Ba\,CO_3$, $Pb\,CO_3$, etc. . . . Les mêmes résultats peuvent être obtenus en oxydo-réduction ou encore dans l'échange d'ions. Ainsi, les complexes peu solubles somme $[Al\,F_6]\,Na_3$, par exemple, permettent de fixer la concentration des ions F^- dans la solution.

LES FORMULES

Les formules sont analogues, qu'il s'agisse d'échange de protons, d'électrons ou d'ions.

Formules approchées de:

p_H d'un acide à la concentration totale c:

$$p_H = \tfrac{1}{2}\,p_K - \tfrac{1}{2}\log c.$$

p_H d'un complexe donneur d'ions F^-, par exemple $Fe\,F^{++}$. $pF^- = \tfrac{1}{2}\,p_K - \tfrac{1}{2}\log C$.

p_H du mélange d'un $acide_1$ et d'une $base_2$:

$$p_H = \frac{1}{2}\,p_{K1} + \frac{1}{2}\,p_{K2} + \log\frac{|\,B_1\,|}{|\,A_1\,|} \times \frac{|\,B_2\,|}{|\,A_2\,|}$$

pFe^{+3} du mélange d'un complexe donneur $Fe\,F^{++}$ et d'un accepteur $S\,CN^-$ qui se transforment en $[Fe\,S\,CN]^{++}$ et F^-.

$$PFe^{+3} = \frac{1}{2}\,p_{K1} + \frac{1}{2}\,p_{K2} + \log\frac{|\,F^-\,|}{|\,FeF^{++}\,|} \times \frac{|\,[Fe\,S\,CN]^{++}\,|}{|\,S\,CN^-\,|}.$$

Mêmes remarques pour les autres formules.

De même, les courbes titrage sont analogues.

Il ressort de tous ces exemples que, quelle que soit la différence de nature entre les divers phénomènes, le parallélisme que nous avons établi facilite l'étude des réactions et permet des raisonnements par analogie très utiles dans la pratique.

Bibliographie p. 89.

RÉSUMÉ

Nous proposons de considérer que toutes les réactions correspondent à l'échange de particules:

1. échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur. C'est la conception classique des réactions d'oxydo-réduction.

2. échange d'ions (ou de molécules polaires) entre un composé accepteur de cet ion et un autre composé donneur du même ion. S'il s'agit d'échange de protons on a affaire aux réactions entre acides et bases selon BRÖNSTED.

Le plus grand nombre de réactions concerne l'échange d'ions variés. Nous proposons d'appliquer à ces réactions et ceci pour chaque type de particule échangée les modes de raisonnement que BRÖNSTED a utilisés pour l'échange des protons.

L'analogie ainsi créée entre les différents types de réactions, apporte une grande simplification. Elle permet des raisonnements identiques et l'emploi de formules semblables pour toutes les réactions.

De plus la distinction entre les réactions en fonction de la nature de la particule échangée permet de mettre clairement en évidence l'influence respective des facteurs dont nous disposons pour commander les réactions.

Nous croyons aussi que cette façon de faire est avantageuse dans l'enseignement de la chimie analytique.

SUMMARY

The proposal is made that all reactions be considered as corresponding to the exchange of particles (particules).

1. Exchange of electrons between an oxidising agent and a reducing agent. This is the classical conception of oxidation-reduction reactions.

2. Exchange of ions (or of polar molecules) between an "acceptor" of the ion and a "donor" of the same ion. In the case of exchange of protons the reaction is one between acids and bases, according to BRÖNSTED.

The majority of reactions concern the exchange of different ions. It is proposed to apply to these reactions, and that for each type of particle exchanged, the type of reasoning which BRÖNSTED has used for the exchange of protons.

The analogy thus created between the different types of reactions leads to a considerable simplification. It allows identical reasoning and the use of similar formulations for all reactions.

Further, the distinction between reactions in terms of the nature of the particle exchanged permits recognition of the respective influence of the factors which are available for controlling the reactions.

It is suggested that the use of this conception is advantageous in teaching analytical chemistry.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir schlagen vor, alle Reaktionen als einem Teilchenwechsel entsprechend zu betrachten:

1. Elektronenwechsel zwischen Oxydant und Reduktor. Dies ist die klassische Auffassung der Oxydation-Reduktionsreaktionen.

2. Wechsel von Ionen (oder polaren Molekülen) zwischen einer Akzeptorverbindung dieses Ions und einer anderen Donatorverbindung desselben Ions. Wenn es sich um Protonenaustausch handelt, hat man nach BRÖNSTED mit Reaktionen zwischen Säuren und Basen zu tun.

Die grösste Anzahl von Reaktionen betrifft den Austausch verschiedener Ionen. Wir schlagen vor, für diese Reaktionen, und ebenso für jede Art von Teilchenaustausch, die Überlegungen anzuwenden, die BRÖNSTED für den Austausch von Protonen benutzte.

Die dadurch zwischen den verschiedenen Reaktionstypen geschaffene Analogie bringt eine grosse Vereinfachung mit sich. Sie ermöglicht gleichartige Überlegungen und die Benutzung ähnlicher Formeln für alle Reaktionen.

Ausserdem ermöglicht die Unterscheidung zwischen den Reaktionen als Funktion der Art

Bibliographie p. 89.

des ausgetauschten Teilchens es, den betreffenden Einfluss der Faktoren, über die wir verfügen um die Reaktionen zu steuern, deutlich aufzuzeigen.

Wir glauben auch, dass diese Methode Vorteile für den Unterricht in analytischer Chemie bietet.

BIBLIOGRAPHIE

1 BRÖNSTED, *Rec. trav. chim.*, 42 (1923) 718.
BRÖNSTED, *J. Phys. Chem.*, 30 (1936) 377.
BRÖNSTED, *Chem. Reviews*, 5 (1928) 231.
N. F. HALL, *J. Chem. Education*, 7 (1930) 782.
I. M. KOLTHOFF, *Rec. trav. chim.*, 49 (1930) 401.
LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 123 (1913) 822.
On trouvera de nombreux exposés concernant l'utilisation de la théorie de BRÖNSTED en chimie analytique dans *J. Chem. Education*, 1939 et 1940.
Voir aussi G. CHARLOT, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 59.

2 Voir par exemple:
G. VALENSI, *Bull. Assoc. Anc. Élèves Inst. Chim., Paris*, Novembre 1945, page 11.
G. CHARLOT, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*. Masson et Cie, Paris, 1946.
Voir aussi les articles de LUDER ci-dessous.

3 G. N. LEWIS, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules. The Chemical Catalog Cy*, New-York 1923.
G. N. LEWIS, *J. Franklin Inst.*, 226 (1938) 293.
G. N. LEWIS ET BIGELEISEN, *J. Am. Ch. Soc.*, 65 (1943) 1144.
G. N. LEWIS ET G. I. SEABORG, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1886 et 1894 et 62 (1940) 2122.
W. F. LUDER, *Chem. Rev.*, 26 (1940) 547.
W. F. LUDER, *J. Chem. Education*, 19 (1942) 24 et 20-21-1943 et 22 (1945) 301.
W. F. LUDER, W. S. MC GUIRE ET S. ZUFFANTI, *J. Chem. Education*, 20 (1943) 344.
W. F. LUDER ET S. ZUFFANTI, *Chem. Reviews*, 34 (1944) 345.

4 USANOVICH, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 9 (1933) 182.

5 J. P. WOLFF, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 90.

6 GRAEFFITHS, *J. Chem. Soc.*, (1938) 819.

Reçu le 11 Novembre 1946

ACIDIMÉTRIE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

par

J. P. WOLFF

Laboratoire de Chimie Analytique de l' Ecole de Physique et de Chimie Industrielles (Prof. C. Charlot). Paris (France)

DÉFINITIONS

Rappelons brièvement qu'un acide est un corps capable de libérer des protons H^+, et une base un corps capable de les fixer (BRÖNSTED[1]). Ceci se résume dans l'équation:

$$\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+ \quad \text{(I)}$$

A chaque acide on associe une base. On définit ainsi un „couple" acide-base A.B.

La base est d'autant plus forte au sens classique du mot que l'acide est plus faible, et réciproquement.

L'équilibre (I) étant réversible on peut définir une constante d'équilibre ou *Constante d'acidité* de l'acide A

$$k_A = \frac{|B| \cdot |H^+|}{|A|}$$

où $|B|$, $|A|$, $|H^+|$ désignent les concentrations des molécules ou des ions*.

La dissociation (I) est toujours très faible[2]. Elle ne devient appréciable que s'il existe en présence de l'acide A une base B_0 capable de fixer les protons:

$$A + B_0 \rightleftharpoons B + A_0 \quad \text{(II)}$$

par exemple: $CH_3CO_2H + NH_3 \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + NH_4^+$

De préférence à la constante d'acidité de l'acide A, trop faible pour avoir une signification réelle, on définit et on emploie *la constante d'acidité relative* de l'acide A par rapport à l'acide A_0:

$$K_{A/A_0} = \frac{|B| \cdot |A_0|}{|A| \cdot |B_0|} \quad \text{c'est-à-dire:} \quad \frac{|B| \cdot |H^+|}{|A|} : \frac{|B_0| \cdot |H^+|}{|A_0|}$$

Si l'on détermine l'acidité relative des différents acides par rapport à un même

* Cette constante devrait être définie en fonction des activités et non des concentrations. Mais pour les solutions diluées $N/_{10}$ ou $N/_{100}$ employées en acidimétrie, on peut en première approximation confondre activités et concentrations.

Bibliographie p. 112.

acide A_0, l'échelle des constantes d'acidité relative est l'échelle des forces des acides.

L'acide A_0 est appelé *Acide de Référence.*

Exemple: Dissolvons de l'acide acétique dans l'eau on a:

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

En général, on choisit comme acide de référence l'ion H_3O^+ et l'on définit:

$$K_{CH_3CO_2H/H_3O^+} = \frac{|CH_3CO_2^-| \cdot |H_3O^+|}{|CH_3CO_2H| \cdot |H_2O|} = 10^{-6.5}$$

Mais la concentration des molécules d'eau est très grande par rapport à celle des molécules d'acide acétique; elle ne varie pratiquement pas au cours de la réaction acidimétrique. Aussi, habituellement, fait-on passer $|H_2O|$ dans la constante; et l'on définit:

$$K_{CH_3CO_2H} = \frac{|CH_3CO_2^-| \cdot |H_3O^+|}{|CH_3CO_2H|} = 10^{-4.8}$$

Il est évident que la valeur des constantes d'acidité relative dépend du choix de l'acide de référence. Mais quel que soit l'acide choisi, le rapport des constantes d'acidité relative des deux acides A_1 et A_2 reste le même. C'est lui qui mesure la force relative des acides A_1 et A_2.

Exemple: Comparons les forces des acides cyanhydrique et benzoïque dans deux échelles ayant pour acide de référence l'une, l'acide acétique, l'autre H_3O^+:

$$K_{CNH/H_3O^+} = 10^{-10.8} \qquad K_{CNH/CH_3CO_2H} = 10^{-4.3}$$

$$K_{C_6H_5CO_2H/H_3O^+} = 10^{-5.9} \qquad K_{C_6H_5CO_2H/CH_3CO_2H} = 10^{+0.6}$$

Le rapport $K_{CNH/C_6H_5CO_2H} = \frac{K_{CNH/A_0}}{K_{C_6H_5CO_2H/A_0}} = 10^{-4.9}$ est le même dans les deux systèmes.

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA FORCE DES ACIDES

La définition des acides et des bases de BRÖNSTED s'applique quel que soit le solvant employé. Mais les forces relatives varient suivant:

a. la constante diélectrique,

b. les propriétés acides ou basiques du solvant.

1. *Constante diélectrique*

Des considérations théoriques [3, 4, 5] permettent d'établir les règles simples suivantes:

a. Il existe trois types d'acides: les acides non chargés: Acides minéraux comme CNH, BO_2H, FH; Acides organiques comme CH_3CO_2H; les acides chargés positivement: Sels de bases aminées comme NH_4^+, RNH_3^+, Cations complexes comme

Bibliographie p. 112.

$[Al(H_2O)_3]^{+3}$; les acides chargés négativement: Sels acides de polyacides minéraux ou organiques comme SO_4H^-, $C_2O_4H^-$.

b. Si deux acides sont de même type leurs forces relatives restent les mêmes quelle que soit la constante diélectrique du solvant employé.

c. Si deux acides sont de types différents leurs forces relatives varient avec la constante diélectrique. Par rapport aux acides non chargés, la force des acides chargés positivement augmente, celle des acides chargés négativement diminue lorsque la constante diélectrique diminue.

Ces variations de force suivent en première approximation les formules suivantes [6, 7]:

Si A_0 désigne un acide non chargé on a:

(III) $\Delta (\log K_{A/A_0}) = 0$ Pour les acides non chargés

$$\Delta (\log K_{A/A_0}) = \frac{100}{D_I} - \frac{100}{D_{II}}$$ Pour les acides chargés positivement

$$\Delta (\log K_{A/A_0}) = \frac{100}{D_{II}} - \frac{100}{D_I}$$ Pour les acides chargés négativement.

Ou Δ indique la variation du logarithme décimal de K_{A/A_0} lorsque l'on passe d'un solvant de constante diélectrique D_I à un solvant de constante diélectrique D_{II}.

Exemple: La constante d'acidité relative de l'ion ammonium par rapport à l'acide acétique est dans l'eau ($D_I = 80$) $10^{-4.4}$. Dans l'éthanol ($D_{II} = 25$) elle serait d'après ces formules:

$$(\log K_{A/A_0})_{H_2O} - (\log K_{A/A_0})_{C_2H_5OH} = \frac{100}{80} - \frac{100}{25} = -2.75$$

D'où:

$$(\log K_{A/A_0})_{C_2H_5OH} = -4.4 + 2.75 = -1.65$$

L'expérience nous a donné — 1.2.

d. Pour les solvants de constante diélectrique inférieure à 20, les règles concernant la variation de force des acides de types différents s'appliquent moins bien.

En effet dans ces solvants l'ionisation des sels est faible et on ne peut plus écrire par exemple:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

sans lui adjoindre:

$$ClNH_4 \rightleftharpoons Cl^- + NH_4^+$$

Dans ce cas on doit s'attendre à ce que la variation de force relative reste d'abord sensiblement égale à ce qu'elle serait pour $D = 20$, puis change de sens comme le montre qualitativement la figure 1.[8]

Bibliographie p. 112.

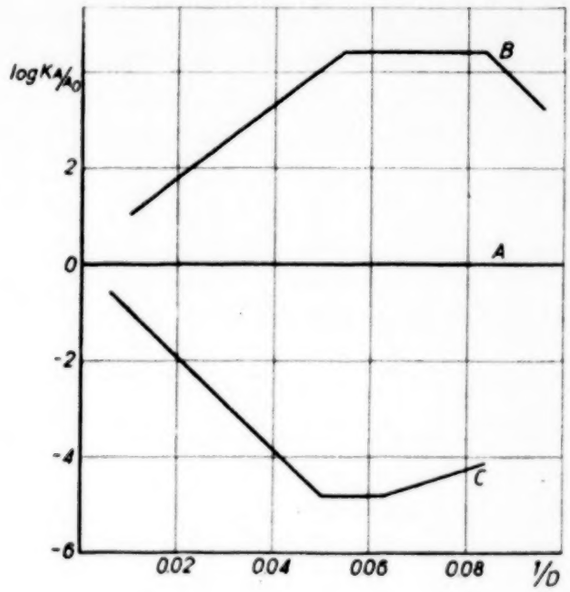


Fig. 1. Influence de la constante diélectrique sur la force des acides
A: acide non chargé
B: acide chargé positivement
C: acide chargé negativement

2. *Propriétés acides ou basiques du solvant*

Suivant sa structure chimique le solvant peut: fixer des protons, donner des protons, ne pas intervenir dans les réactions acidimétriques.

Un grand nombre de solvants peuvent libérer des protons:

$$S \rightleftharpoons S^- + H^+ \quad (IV)$$

Le solvant se comporte ici comme un acide.

Exemple: L'eau, les alcools, les phénols, les acides anhydres sont des solvants acides.

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad RCH_2OH \rightleftharpoons RC^-H_2O + H^+$$

Mais en général ces solvants peuvent également fixer des protons.*

$$S + H^+ \rightleftharpoons SH^+ \quad (V)$$

De tels solvants se comportent comme des bases. Ce sont, selon BRÖNSTED, des solvants basiques.

Exemple: L'eau, les alcools, l'éther, les acides anhydres sont des solvants basiques:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad RCO_2H + H^+ \rightleftharpoons RCO_2H_2^+$$

Les solvants qui peuvent à la fois donner et fixer des protons sont souvent désignés sous le nom de „solvants *amphi-protolytiques*"[9, 10, 11]. On pourrait également les appeler amphotères pour souligner leur analogie avec des corps, comme l'hydroxyde d'aluminium, qui jouent le rôle d'acide vis-à-vis des bases fortes, et de base vis-à-vis des acides forts.

---

* La solvatation des ions n'est pas limitée aux protons, mais ceux-ci jouant un rôle privilégié dans l'acidimétrie, il est naturel d'attribuer une importance particulière à cette solvatation.

Bibliographie p. 112.

Dans les solvants amphiprotolytiques on ne peut pas employer l'échelle de force des acides dans toute son étendue contrairement à ce qui se passe dans les solvants qui ne peuvent ni fixer, ni donner de protons — et que l'on appelle solvants *inertes*.

a. Solvants Amphiprotolytiques

1. Mettons en solution dans un solvant S un acide A: Il y a échange de protons entre l'acide A et la base S:

$$A + S \rightleftharpoons B + SH^+ \quad (VI)$$

Si l'acide A est suffisamment fort par rapport à SH^+ la réaction (VI) peut être complète.

Pour les solvants usuels c'est pratiquement le cas de tous les acides dont la constante d'acidité relative est supérieure à celle de SH^+. Dans un solvant amphiprotolytique, *il ne peut donc pas exister en solution d'acide plus fort que* SH^+.

Par la mise en solution de ces différents acides, dans le solvant S, on obtient toujours une solution du même acide SH^+.

Ces acides sont habituellement appelés „acides forts".

Exemple: L'acide chlorhydrique et l'acide perchlorique sont dans l'eau des acides forts. En solution aqueuse ils sont entièrement transformés en H_3O^+.

$$ClH + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+ \qquad ClO_4H + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+.$$

2. Mettons en solution dans un solvant S une base B. Il y a échange de protons entre le solvant S jouant le rôle d'un acide et la base B.

$$B + S \rightleftharpoons A + S^- \quad (VII)$$

Si la base B est suffisamment forte par rapport à S^- la réaction (VII) peut être complète.

Pour les solvants usuels c'est pratiquement le cas de toutes les bases plus fortes que S^- (c'est-à-dire pour toutes les bases correspondant à des acides A plus faibles que l'acide S).

Par conséquent, dans un solvant amphiprotolytique, *il ne peut pas exister en solution de base plus forte que* S^-.

La dissolution de ces différentes bases dans le solvant S donne des solutions de la même base S^-.

On dit habituellement que ce sont des bases fortes.

Exemple: Les hydroxydes de sodium et de potassium sont des bases fortes dans l'eau:

$$H_2O + NaOH \rightarrow OH^- + Na\,OH_2^+ \text{ (ou } Na^+, H_2O)$$

$$H_2O + KOH \rightarrow OH^- + KOH_2^+ \text{ (ou } K^+, H_2O)$$

Bibliographie p. 112.

Donc dans un solvant amphiprotolytique, l'échelle des forces des acides est limitée par les deux systèmes SH^+—S et S-S^- qui encadrent le domaine des „*Acides utilisables*".

Déterminons les constantes d'acidités relatives des divers ions SH^+ et S par rapport à un même acide de référence soluble dans tous ces solvants (par exemple, l'acide benzoïque).

Les acides utilisables sont les acides dont la constante d'acidité relative est comprise entre celle de SH^+ et celle de S. Comme le montre la Fig. 2, leur domaine est plus ou moins étendu et sa position dans l'échelle des forces varie d'un solvant à l'autre[12].

Autrement dit, suivant le solvant, il y aura un plus ou moins grand nombre d'acides forts et de bases fortes. Des acides ou des bases, forts dans un solvant, pourront ne plus l'être dans un autre.

Exemple: Le domaine des acides utilisables dans l'eau limité par H_3O^+ et H_2O est plus petit que dans l'alcool où il est limité par $C_2H_5OH_2^+$ et C_2H_4OH.

Les bases fortes sont les mêmes dans les deux solvants.

Le domaine des acides utilisables dans l'acide acétique anhydre limité par $CH_3CO_2H_2^+$ et CH_3CO_2H est encore plus petit que dans l'eau (12.9 au lieu de 18.4): Toutes les bases plus fortes que les acétates y sont des bases fortes et, d'autre part, l'acide chlorhydrique (log $K_{ClH/C_6H_5CO_2H}$ = 11 environ) n'y est pas un acide fort.

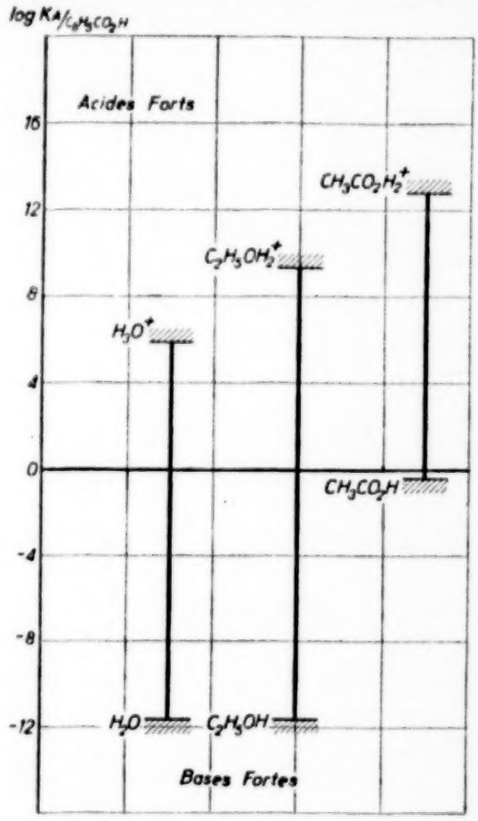


Fig. 2
Domaine des acides utilisables

2. *Solvants inertes*

Ce sont des solvants qui ne peuvent ni céder, ni fixer de protons: Dans ces solvants l'échelle de force des acides n'est plus limitée. La notion d'acide fort ou de base forte n'y a pas de signification. L'acidité d'une solution d'acide chlorhydrique N/10 n'est plus la même que celle d'une solution d'acide perchlorique N/10 (alors que l'on sait que dans l'eau elles auraient toutes les deux le même p_H : 1).

En réalité tous les solvants peuvent fixer, plus ou moins facilement les protons. Mais si l'acide SH^+ est plus fort que tous les acides usuels connus, il sera pratiquement impossible d'avoir

$$S + A \rightarrow SH^+ + B$$

et tout se passera comme si le solvant était véritablement inerte.

Bibliographie p. 112.

c. Mélanges de solvants

Toutes les règles que nous avons énoncées pour les solvants purs s'appliquent également aux mélanges de solvants.

Le mélange de deux ou plusieurs solvants permet de modifier la constante diélectrique du mélange, ainsi que l'étendue du domaine des acides et des bases utilisables.

α. Constante diélectrique.

On peut, en mélangeant deux solvants, faire varier la constante diélectrique du milieu de façon pratiquement continue et vérifier ainsi dans des conditions particulièrement favorables que:

1. la force relative des acides de même type est indépendante de la constante diélectrique du solvant,
2. que par rapport aux acides non chargés, la force des acides chargés positivement croît, celle des acides chargés négativement décroît lorsque la constante diélectrique diminue.

β. Domaine des acides utilisables

1. Si les deux solvants sont inertes, le mélange se comporte comme un solvant inerte et l'échelle de force des acides y est utilisable dans toute son étendue.
2. Si l'un des solvants est amphiprotolytique, il impose au mélange sa limitation de l'échelle des forces des acides utilisables: SH^+ et S.

SH^+ étant un acide chargé positivement, sa force croît lorsque la constante diélectrique diminue et le domaine des acides utilisables s'étend vers les milieux plus acides.

3. Si les deux solvants sont amphiprotolytiques, c'est le moins acide qui impose au mélange sa limitation. Mais, comme dans le cas précédent, le domaine des acides utilisables est d'autant plus étendu que la constante diélectrique est plus petite.

Exemple: L'éthanol ($C_2H_5OH_2^+$) est plus acide que l'eau (H_3O^+). Donc dans les mélanges eau-alcool c'est l'ion H_3O^+ qui limitera le domaine des acides utilisables. Les solutions d'acides forts y seront des solutions de H_3O^+, acide chargé positivement dont la constante d'acidité relative augmente lorsque la constante diélectrique diminue. Elle est dix fois plus grande dans le mélange eau-alcool à 50 % que dans l'eau pure.

POTENTIEL D'ACIDITÉ

On sait que dans l'eau la force d'un acide est donnée par son p_K

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{|B| \cdot |H_3O^+|}{|A|}$$

Bibliographie p. 112.

et l'état acidimétrique d'une solution par son p_H:

$$p_H = -\log | H_3O^+ |$$

Dans un solvant inerte, il n'est pas possible d'employer une telle échelle, puisque les ions SH^+ n'existent pas.

Aussi pour définir l'acidité d'une solution de nombreux auteurs [13, 14, 15] ont-ils introduit la notion de *potentiel d'acidité*.

$$\varepsilon = \varepsilon_A + 0.06 \log \frac{|A|}{|B|}$$

où | A | et | B | désignent les concentration de l'acide et de la base correspondante en solution ; ε_A est une constante caractéristique du couple acide base considéré — appelée *Potentiel normal* de l'acide A.

On voit immédiatement que

$$\varepsilon = \varepsilon_A \quad \text{Si} \frac{|A|}{|B|} = 1$$

Le potentiel normal d'un acide est donc le potentiel d'une solution tampon de cet acide.

Potentiel d'acidité et potentiel normal sont dans l'eau des grandeurs proportionnelles au p_H et au p_H.

A une constante près, le potentiel d'acidité d'une solution aqueuse est lié au p_H par:

$$\varepsilon = -0.06\, p_K \quad \text{(VIII)}$$

La différence des potentiels normaux de deux acides dans l'eau est proportionnelle à la différence de leur p_K.

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{,}06\ (p_{K_2} - p_{K_1}) \quad \text{(IX)}$$

Un acide est donc d'autant plus fort que son potentiel normal est plus élevé, une base d'autant plus forte que le potentiel normal de l'acide correspondant est plus bas.

Nous utiliserons les potentiels d'acidité et les potentiels normaux pour déterminer l'état acidimétrique des solutions et la force des acides et des bases dans les solvants que nous emploierons.

ÉLECTRODES

Nous déterminons les potentiels normaux des acides par des mesures potentiométriques: c'est-à-dire que nous mesurons la différence du potentiel existant entre une électrode à potentiel fixe appelée *électrode de référence* et une électrode dont le potentiel varie avec l'état acidimétrique de la solution à étudier.

Bibliographie p. 112.

Pour pouvoir être utilisé facilement le potentiel de cette électrode doit varier proportionnellement au p_H dans l'eau, ou au potentiel d'acidité, dans les autres solvants, c'est-à-dire comme $0.06 \log \frac{|A|}{|B|}$. Pour permettre des mesures pratiques le potentiel doit, en outre, s'établir rapidement et être stable.

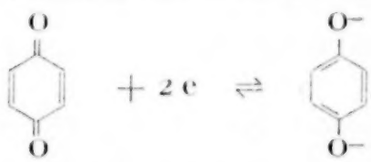
On distingue deux types d'électrodes qui permettent de suivre l'état acidimétrique des solutions:

1. Les électrodes indicatrices d'oxydo-réduction dont le potentiel varie avec l'état acidimétrique de la solution.
2. L'électrode de verre.

1. *Electrodes d'oxydo-réduction*

Ce sont des oxydo-réducteurs qui, sous l'une des deux formes au moins (oxydée ou réduite), possèdent des fonctions acides.

La plus courante est la quinhydrone, mélange équimoléculaire de quinone et d'hydroquinone.



La quinone réduite (Q^{--}) existe sous trois formes QH_2, QH^-, Q^{--}.

L'hydroquinone QH_2 est un diacide qui réagit sur les bases en solution:

$$QH_2 + B \rightleftharpoons QH^- + A$$
$$QH^- + B \rightleftharpoons Q^{--} + A$$

Ces deux équilibres sont caractérisés par les constantes d'acidité relative de l'hydroquinone par rapport à A:

$$k_1 = \frac{|QH^-| \cdot |A|}{|QH_2| \cdot |B|} \qquad k_2 = \frac{|Q^{--}| \cdot |A|}{|QH^-| \cdot |B|}$$

Le potentiel d'oxydo-réduction de la quinhydrone est:

$$E = E_0 + 0.03 \log \frac{|Q|}{|Q^{--}|}$$

Un calcul simple montre qu'en l'absence d'oxydant ou de réducteur le potentiel varie suivant l'état acidimétrique de la solution selon la formule:

$$E = E'_0 - 0.03 \log k_1 \cdot k_2 + 0.03 \log \left[k_1 k_2 + k_1 \frac{|A|}{|B|} + \frac{|A|^2}{|B|^2} \right]$$

Si k_1 est négligeable devant $\frac{|A|}{|B|}$ le potentiel de l'électrode est, à une constante près, proportionnel au potentiel d'acidité.

Bibliographie p. 112.

C'est pratiquement le cas pour tous les acides 10 fois plus forts que la première acidité de l'hydroquinone ($k_1 = \frac{1}{10}$). En particulier c'est le cas dans l'eau pour toutes les solutions de p_H inférieures à 8.[16]

Malheureusement, dans les solvants autres que l'eau, les potentiels d'oxydo réduction semblent, en général, plus longs à se stabiliser que dans l'eau, et ce type d'électrode — peu pratique — donne des résultats incertains.

2. *Electrode de verre*

Cette électrode ne semble fonctionner que dans les solvants contenant au moins 0.5 % d'eau[17,18].

Pour vérifier son bon fonctionnement, il suffit de s'assurer que dans tout le domaine des potentiels utilisables, elle fonctionne bien comme 0.06 log $\frac{|A|}{|B|}$ et que son potentiel se stabilise rapidement.

Le but de nos essais étant d'utiliser les règles théoriques pour mettre au point des méthodes d'analyses pratiques, nous n'avons pas employé l'électrode d'hydrogène, d'une utilisation délicate (potentiels longs à se stabiliser, empoisonnement de l'électrode, réduction des oxydants par l'électrode . . .) et qui sert surtout pour les mesures de précision.

APPLICATIONS

Les règles qui précèdent permettent d'expliquer et de prévoir de façon simple les réactions acidimétriques dans les solvants autres que l'eau.

Connaissant l'échelle des potentiels normaux (ou des p_K) dans l'eau, on peut en déduire à priori l'échelle des potentiels normaux dans un solvant de constante diélectrique donnée.

La connaissance de cette échelle permet alors de prévoir les dosages acidimétriques possibles.

En effet, on sait que l'on dose à 0.2% près un acide par une base si la différence des potentiels normaux des deux systèmes acide-base est supérieure à 0.36 V, et qu'on le dose à 1 % près si la différence des potentiels est supérieure à 0.24.[19]

Exemples: Dans l'eau on dose l'acide acétique par l'ammoniaque à 1 % ($\varepsilon NH_4^+ = -0.26$ V. $\varepsilon CH_3CO_2H = 0.00$ V).
Mais on ne peut par doser un formiate dans un acide fort en solution N/10 ($\varepsilon HCO_2H = 0.05$ V. $\varepsilon H_3O^+ = 0.22$ V).

L'emploi des solvants organiques n'est intéressant que pour les dosages non réalisables dans l'eau, soit parce que les corps à doser y sont peu solubles, soit parce que leurs potentiels normaux y sont trop voisins.

Pour être utile un solvant doit donc:
— soit dissoudre un grand nombre de corps peu solubles dans l'eau,

Bibliographie p. 112.

— soit avoir une constante diélectrique suffisamment faible pour que les potentiels normaux des acides chargés soient aussi différents que possible de ce qu'ils sont dans l'eau.

Enfin, pour doser des bases ou des acides très faibles, il peut être intéressant d'employer des solvants inertes. L'échelle de force des acides n'est alors pas limitée.

Choix du solvant

Pour pouvoir étudier facilement l'influence de la constante diélectrique sur la force relative des acides, nous avons choisi un solvant miscible à l'eau en toutes proportions, dont la constante diélectrique soit aussi voisine que possible de 20: l'éthanol (D = 26).

Pour mettre en évidence les propriétés des solvants inertes, nous avons utilisé le nitrobenzène (D = 35).

Dans ces deux solvants nous avons déterminé potentiométriquement les forces relatives des acides, en comparant le potentiel de leurs solutions-tampons à celui d'un tampon pris conventionnellement comme origine des potentiels.

Choix de l'acide de référence

Il est commode de pouvoir comparer directement les échelles des potentiels normaux obtenues dans les différents solvants. Pour cela il faut employer dans tous les solvants le même acide de référence qui doit donc y être facilement soluble.

Nous avons choisi l'acide acétique qui vérifie très bien les règles théoriques et qui, en outre, est facile à obtenir pur.

Par convention le potentiel d'une solution équimoléculaire d'acide acétique et d'acétate est pris égal à 0.

Electrodes

1. Dans les mélanges eau-alcool (jusqu'à 95 % d'alcool) nous avons employé l'électrode de verre comme électrode indicatrice.

Puisque nous avons choisi le tampon acétique comme origine des potentiels une électrode de verre plongeant dans ce tampon serait la meilleure électrode de référence, La différence de potentiel entre les deux électrodes, lue sur le potentiomètre serait la mesure directe du potentiel normal de l'acide considéré.

Malheureusement on réalise ainsi une cellule trop résistante pour que des mesures avec un potentio-p_H mètre ordinaire soient possibles. Nous avons donc dû prendre comme électrode de référence une électrode au calomel. Nous mesurons le potentiel d'une solution tampon d'acide acétique par rapport à cette électrode, puis dans les mêmes conditions le potentiel de la solution tampon de l'acide étudié. Le potentiel normal de l'acide est donné par la différence de ces deux mesures, en admettant, que le potentiel de contact qui peut exister entre l'eau et l'alcool à

Bibliographie p. 112.

95 % ne varie pas sensiblement suivant la nature des ions en solution dans l'alcool, hypothèse vraisemblable si l'on opère en solution diluée N/10 ou N/100.

On constate expérimentalement que:

Le potentiel indiqué par l'électrode de verre, dans le mélange eau-alcool, est bien le potentiel d'acidité pour toutes les valeurs de potentiels comprises entre 0.39 V et —0.17 V. Dans les milieux plus acides (ClH N/5) et plus alcalins (NaOH N/10) l'électrode ne fonctionne plus correctement et les potentiels indiqués par l'électrode ne sont pas stables.

Les électrodes de verre doivent être fréquemment vérifiées dans le tampon acétique, car elles s'empoisonnent assez facilement.

L'électrode de verre mesure l'activité des ions H_3O^+. Cette activité est à peu près indépendante de la constante diélectrique. Par conséquent le potentiel indiqué par l'électrode dans des solutions d'acides forts (H_3O^+) est le même quelle que soit la constante diélectrique du solvant.

Il en est de même dans les solutions de tous les acides chargés positivement.

Lorsque l'on emploie l'électrode de verre il y aurait donc intérêt à prendre comme acide de référence un acide chargé positivement. Dans ce cas c'est la force relative des acides non chargés qui varierait en fonction de la constante diélectrique. Ces variations seraient lues directement sur le potentiomètre.

Cependant, nous avons préféré garder comme acide de référence un acide non chargé, car dans les solvants anhydres — comme le nitrobenzène — l'électrode de verre ne fonctionne plus et les acides chargés positivement (sels d'amines) y sont moins solubles que les acides non chargés du type $R—CO_2H$.

2. Dans le nitrobenzène ou l'électrode de verre ne fonctionne plus, nous avons employé l'électrode à quinhydrone qui semble mesurer le potentiel d'acidité pour les potentiels supérieurs à — 0.10 V (l'acide acétique étant toujours pris comme acide de référence).

Le potentiel indiqué par l'électrode à quinhydrone ne se stabilise que lentement. Les fils de platine constituant les électrodes sont facilement empoisonnés par les impuretés du nitrobenzène, dont certaines ont peut-être un potentiel d'oxydo-réduction propre. Les mesures sont donc difficiles et les résultats incertains.

Nous avons réduit au minimum les phénomènes d'empoisonnement en renouvelant la surface des électrodes par polissage mécanique après les avoir rincées à l'alcool, puis à l'eau. La calcination ou l'emploi du mélange sulfo-chromique donnent de moins bons résultats.

En raison de la faible résistance de l'électrode à quinhydrone, l'électrode de référence peut être constituée par une seconde électrode plongeant dans une solution tampon d'acide acétique. La solution à étudier est séparée de la solution acétique par un robinet fermé. Le film liquide entourant le robinet est suffisamment conducteur pour permettre les mesures.

3. Dans l'alcool comme dans le nitrobenzène nous n'avons pas trouvé d'électrode permettant de faire commodément des mesures en milieu très alcalin. Le manque de moyens d'investigation dans ce domaine gêne considérablement l'étude du dosage des acides faibles par des bases très fortes.

Bibloigraphie p. 112.

Influence de la constante diélectrique

(étude du mélange eau-alcool)

Nous avons préparé des solutions tampons de divers acides dans des mélanges alcool-eau, de plus en plus riches en eau.

La constante diélectrique des mélanges eau-alcool varie de façon à peu près linéaire en fonction du pourcentage d'eau ajouté[20] (Fig. 3).

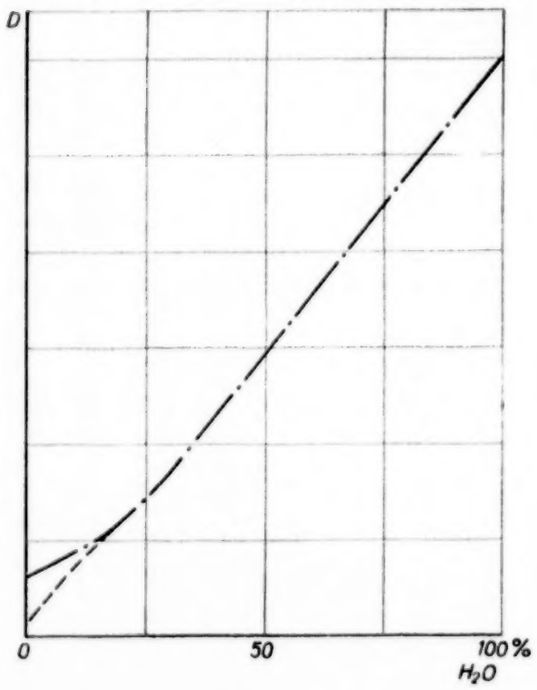


Fig. 3

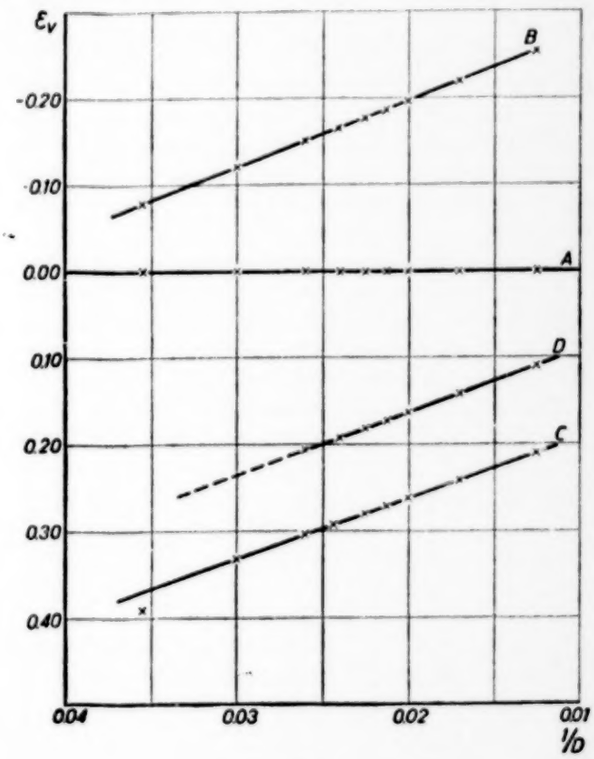


Fig. 4

Fig. 3. Constant diélectrique des mélanges alcool-eau. – Fig. 4. Variation du potentiel normal des acides en fontion de 1/D. – A: Acide acétique – B: Ion NH_4^+ – C: Acides chlorhydrique, sulfurique, Nitrique – D: Ion $Al(H_2O)_3^{+++}$ [Pour celui-ci ce n'est pas le potentiel normal (potentiel de la solution tampon $\frac{|A|}{|B|} = 1$) qui est indiqué, mais celui d'une solution ou le rapport $\frac{|A|}{|B|} = 20$ environ]

Nous avons étudié la variation des potentiels normaux des trois types d'acides en fonction de la teneur en eau du mélange eau-alcool.

En prenant un acide non chargé (acide acétique) comme acide de référence on constate que (Fig. 4):

1. Les potentiels normaux des acides non chargés restent constants ou varient très peu (acides benzoïque et ses dérivés, acide picrique et phénols), quelle que soit la constante diélectrique.

Bibliographie p. 112.

2. Le potentiel normal des acides chargés positivement (NH_4^+, $CH_3 - C_6H_4 - NH_3^+$) augmente lorsque la constante diélectrique diminue.

La valeur du potentiel normal est une fonction linéaire de $\frac{1}{D}$, de pente six, ce qui est bien conforme à la formule

$$(\varepsilon_A)_{II} - (\varepsilon_A)_I = \frac{6}{D_{II}} - \frac{6}{D_I}.$$

où $(\varepsilon_A)_I$ désigne la valeur du potentiel normal de l'acide A dans le solvant I, $(\varepsilon_A)_{II}$ sa valeur dans le solvant II de constante diélectrique D_{II}. Cette formule découle immédiatement des formules (III) et (IX).

3. Les potentiels des solutions N/10 d'acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, perchlorique, se comportent exactement comme ceux des solutions tampons des acides chargés positivement:

On sait que ces acides, qui sont des „acides forts" réagissent sur l'eau pour donner H_3O^+. Par exemple: $ClH + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$.

Comme il y a au moins 5 % d'eau dans les solvants employés il reste toujours une quantité appréciable d'eau sous forme de H_2O. On a donc en solution des ions H_3O^+ et des molécules H_2O comme on a pour les solutions tampon d'ammonium un mélange d'ions NH_4^+ et de molécules NH_3. Les variations de potentiel de ces deux solutions, en fonction de la constante diélectrique, doivent donc être identiques.

4. Les cations comme $[Al(H_2O)_3]^{+3}$ se comportent de la même façon que NH^+ et H_3O^+. Mais contrairement à ce que prévoit la théorie l'augmentation de force des acides chargés +++ n'est pas le triple de celle d'un acide chargé +. Elle est en fait, à peine supérieure.

5. Le potentiel normal des acides chargés négativement comme $C_2O_4H^-$, SO_4H^- diminue lorsque la constante diélectrique diminue (Fig. 5).

En première approximation cette variation est une fonction linéaire de I/D, de pente moins quatre environ, au lieu de six, que permet de prévoir la formule

$$(\varepsilon_A)_{II} - (\varepsilon_A)_I = \frac{6}{D_I} - \frac{6}{D_{II}}.$$

Pour les faibles valeurs de la constante diélectrique, les variations des potentiels normaux des acides chargés négativement sont perturbées. Ces perturbations interviennent pour des valeurs de la constante diélectrique d'autant plus grandes que l'acide porte un plus grand nombre de charges.

En première approximation pour les valeurs de cette constante inférieures à 30, le potentiel normal cesse rapidement de décroître, puis tend à augmenter si la constante diélectrique continue à diminuer.

Les courbes obtenues en portant en ordonnées le potentiel normal des acides, en abscisses les valeurs de I/D, sont les mêmes, quel que soit le mélange de solvants

Bibliographie p. 112.

utilisé pour faire varier D. Les conclusions pratiques que l'on peut en tirer doivent donc s'appliquer aussi bien au mélange eau-alcool, qu'au mélange eau-acétone, ou glycol-chloroforme.

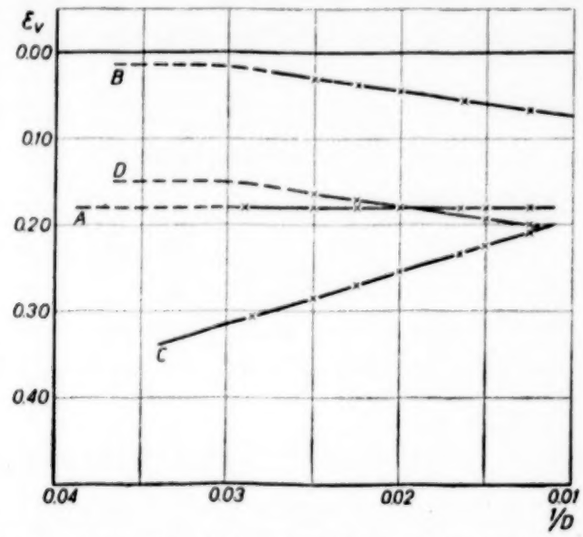


Fig. 5. Variation du potentiel normal des acides en fonction de 1/D.
A: Acide oxalique: $C_2O_4H_2$ – B: Acide oxalique: $C_2O_4H^-$ – C: Acide sulfurique: SO_4H_2 – D: Acide sulfurique: SO_4H^-

En raison de la faible solubilité des sels de sodium et de potassium dans l'alcool, il est souvent impossible d'opérer dans l'alcool à 95 %, qui est pourtant le solvant le plus avantageux. On est obligé d'employer des mélanges eau-alcool plus riches en eau. Il est donc intéressant de pouvoir déterminer à partir de quel pourcentage d'alcool le dosage d'un sel d'acide faible par un acide fort ou celui d'un sel de base faible par une base forte est possible.

C'est ce que permettent ces figures.

a. Dosage des sels d'acides faibles

Le potentiel d'une solution d'acide fort (H_3O^+) augmente lorsque D diminue. Donc la différence des potentiels normaux entre l'acide fort et un acide non chargé augmente.

Lorsqu'elle atteint 0.24 V le dosage des sels de l'acide faible par l'acide fort est possible à 1 %. Pour 0.36 V, il est possible à 0.2 %.

L'abscisse du point de rencontre des horizontales d'ordonnées $\varepsilon_A + 0.24$ et $\varepsilon_A + 0.36$ avec la droite figurative de H_3O^+ indique la valeur de I/D à partir de laquelle le dosage est possible. On en déduit le pourcentage minimum d'alcool nécessaire (Fig. 6 et 3).

Exemple: Le potentiel normal de l'acide acétique étant par convention 0.00 V, on pourra doser les acétates par un acide fort N/10 à 0.2 % près dans les mélanges eau-alcool, dans lesquels le potentiel d'une solution N/10 d'acide fort sera supérieur à 0.34 V; ce n'est pratiquement le cas que dans l'alcool à 95 %.

Bibliographie p. 112.

Mais on peut titrer les acétates à 1 % dans tous les mélanges dans lesquels le potentiel des solutions N/10 d'acides forts est supérieur à 0.24 V, c'est-à-dire dans les mélanges contenant au moins 35 % d'alcool ($\frac{1}{D} \geqslant 0.017$).

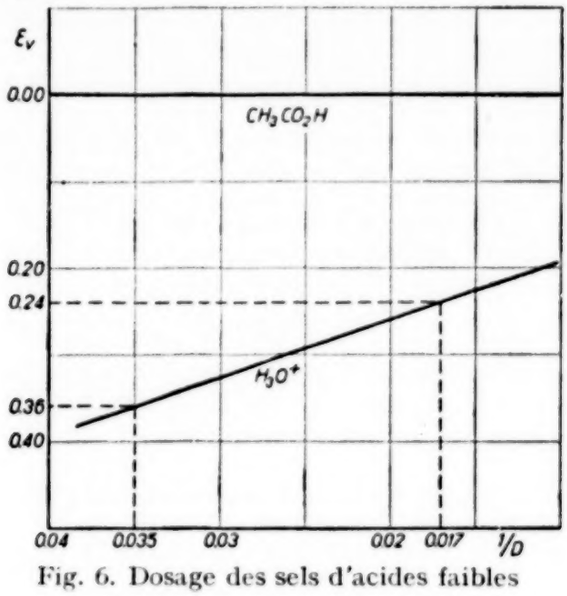
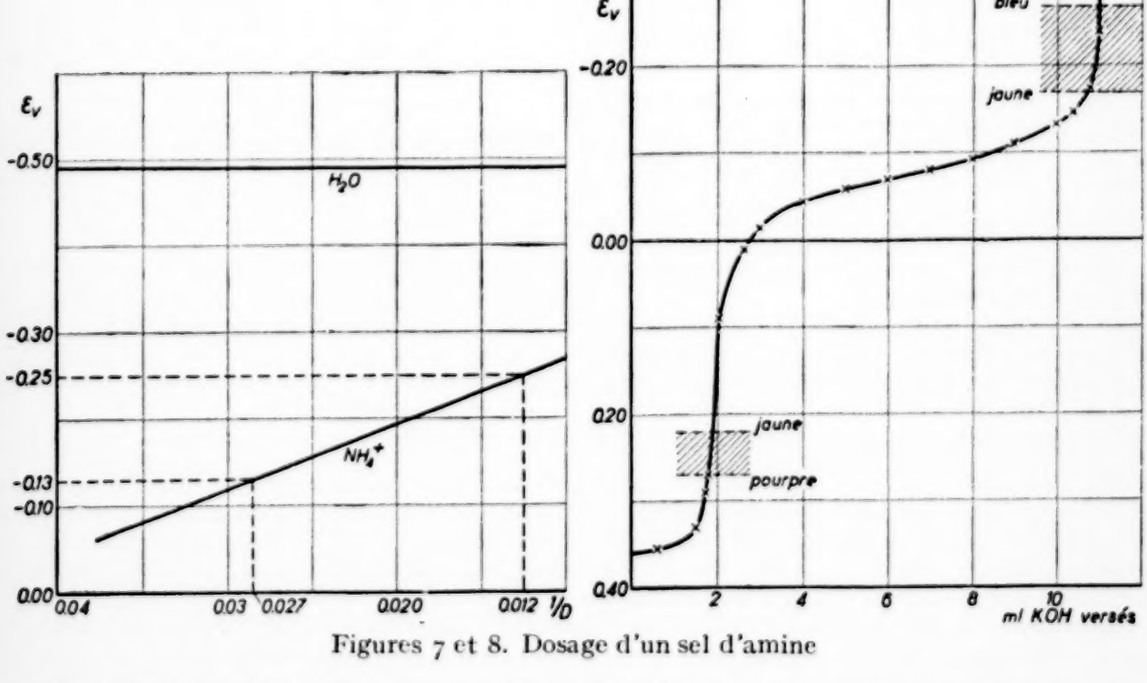


Fig. 6. Dosage des sels d'acides faibles

b. Dosage d'un sel d'amine

Les bases fortes dans les mélanges eau-alcool sont entièrement transformées en OH^- base correspondant à l'acide non chargé HOH. Le potentiel de leurs solutions



Figures 7 et 8. Dosage d'un sel d'amine

est donc indépendant de la constante diélectrique, et la différence de potentiel

Bibliographie p. 112.

entre elles et les acides chargés positivement augmente, si D diminue. Lorsque cette différence atteint 0.24V, le dosage est possible à 1 %. Pour 0.36V il est possible à 0.2 %.

La droite figurative du système $H_2O - OH^-$ est une horizontale d'ordonnée — 0.49V (en solution N/10).

L'abscisse du point de rencontre de l'horizontale d'ordonnée — 0.25 (— 0.49 + 0.24 = — 0.25) ou — 0.13 (— 0.49 + 0.36 = — 0.13) indique la valeur de 1/D à partir de laquelle le dosage est possible à 1 % ou 0.2 % près (Fig. 7).

Exemple: La différence des potentiels normaux entre NH_4^+ et la soude N est dans l'eau 0.29V. On pourrait donc titrer l'ammonium par la soude à 1 % près, s'il existait des indicateurs convenables (c'est-à-dire virant de façon nette à pH 11.5, mais on peut doser NH_4^+ à 0.2 % près dans tous les mélanges eau-alcool contenant plus de 75 % d'alcool ($\frac{1}{D} \geqslant 0.027$). On retrouve ainsi un mode de dosage connu [21]. Ce dosage est précis et plus rapide que la méthode au formaldéhyde, à condition d'employer comme indicateur le bleu de thymol. Grâce à ses deux zones de virage, il permet de doser en une seule fois:

1. L'acidité forte libre
2. Les sels d'ammonium

(Fig. 7 et 8).

c. Dosage des deux acidités d'un diacide

La deuxième acidité d'un diacide est en général chargée négativement. Sa force diminue donc avec la constante diélectrique et l'écart des potentiels normaux des deux acidités augmente.

Pour que l'on puisse doser séparément les deux acidités, il faut que la différence de leurs potentiels normaux soit de 0.24 V (1 %) ou 0.36V (0.2 %) dans le solvant considéré:

Lorsque l'on passe de l'eau à l'alcool à 95 %, le potentiel normal d'un acide chargé négativement diminue de 0.080 V.

Pour que l'on puisse séparer les deux acidités d'un diacide dans le mélange eau-alcool, il faut donc que dans l'eau les potentiels normaux de ces deux acidités diffèrent d'au moins 0.160 V (ou leur p_K de 2.7 unités).

1er Exemple: $C_2O_4H_2$ est un acide non chargé. La deuxième acidité oxalique $C_2O_4H^-$ est chargée négativement.

Dans l'eau la différence de leurs potentiels normaux est 0.105 V, même dans l'alcool à 95% la séparation des deux acidités est impossible.

D'ailleurs le solubilité des oxalates ne permet pas d'opérer dans des solvants contenant plus de 75 % d'alcool.

Dans ces conditions les dosages (Fig. 9) ne peuvent pas donner de résultat précis.

2me Exemple: La première acidité sulfurique (acide fort) se comporte comme un acide chargé positivement (H_3O^+), la deuxième comme un acide chargé négativement. L'écart des potentiels normaux va donc croître très rapidement si la constante diélectrique diminue (Fig. 4).

Trop faible pour être appréciée dans l'eau cette différence serait de 0.2 v dans l'alcool à 95 %. On pourrait donc y titrer les bisulfates à 1 % près.

Mais la très faible solubilité des sulfates dans l'alcool ne permet pas d'utiliser des mélanges contenant plus de 50 % d'alcool. Comme le montre la Fig. 10, le dosage est alors impossible, bien que la différence des potentiels normaux soit passée de 0.010v dans l'eau à 0.075 dans ce mélange.

Bibliographie p. 112.

Comme le montrent ces exemples, la faible solubilité des sels minéraux ou organiques (les sulfates d'amine sont insolubles dans l'alcool à 95 %) dans les

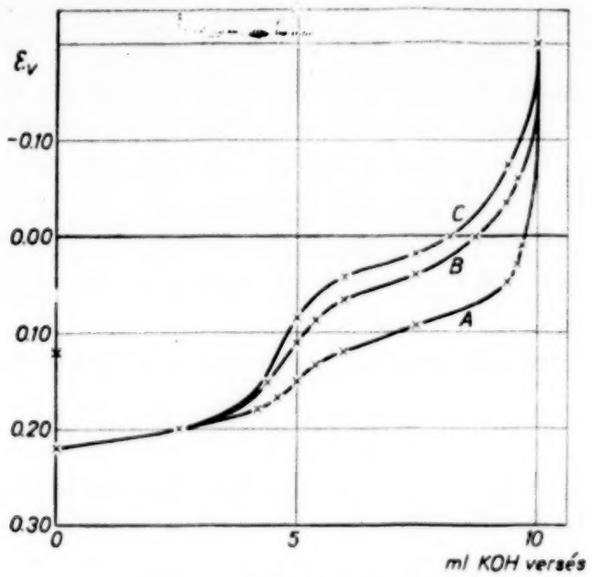


Fig. 9

Dosage de l'acide oxalique. A: Dans l'eau – B: Dans le melange eau-alcool à 50 % – C: Dans le melange eau-alcool à 75 %

mélanges riches en alcool empêche de nombreux titrages, théoriquement possibles. On aura donc intérêt à employer de meilleurs solvants, des sels minéraux ou

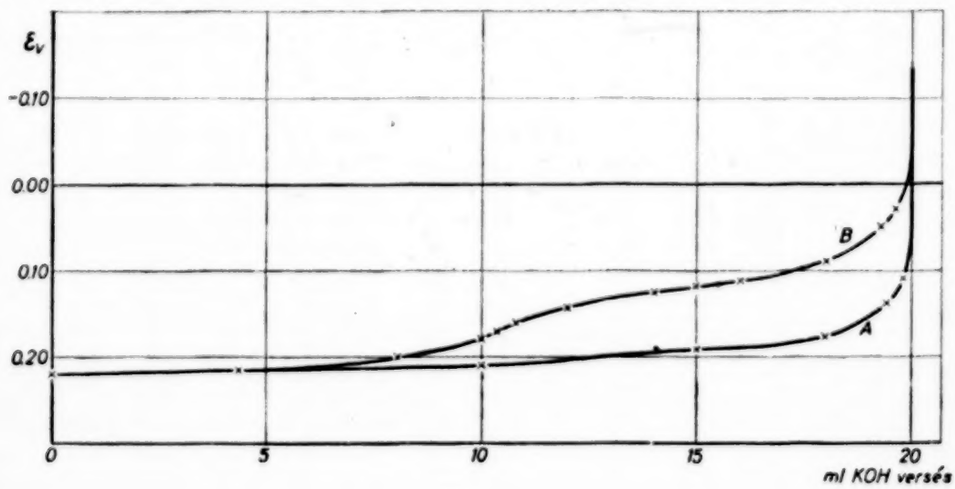


Fig. 10

Dosage de l'acide sulfurique. A: Dans l'eau – B: Dans le melange eau-alcool à 50 %

organiques, comme les polyalcools (glycérol, glycol). Ces solvants ont malheureusement des constantes diélectriques trop élevées pour être suffisamment différentes de l'eau (D glycérol = 52 D glycol = 41), il faut donc les utiliser mélangés à des solvants de faible constante diélectrique (alcool butylique D = 19, alcool isopro-

Bibliographie p. 112.

pylique D = 26, chloroforme D = 2). L'abaissement de la constante diélectrique des polyalcools par l'adjonction de ces corps entraîne une augmentation de force des acides chargés positivement; ceci explique pourquoi PALIT constate que les dosages des acétates par l'acide chlorhydrique sont plus précis dans le mélange glycol-alcool amylique (ou isopropylique) que dans le glycol pur[22].

Dans les mélanges glycérol-alcool-eau, il doit être possible de titrer des sels de calcium ou de magnésium par la soude: $Ca\,(OH_2)_2^{++}$ est un acide chargé positivement dont l'acidité augmente si D diminue.

Potentiels normaux. Le tableau ci-dessous donne les valeurs expérimentales des potentiels normaux des différents acides dans l'alcool à 95 % et dans le nitrobenzène.

Lss valeurs théoriques sont calculées à partir des formules:

$(\varepsilon_A)_{II} = (\varepsilon_A)_I$ pour les acides non chargés,

$(\varepsilon_A)_{II} = (\varepsilon_A)_I + \frac{6}{D_{II}} - \frac{6}{D_I}$ pour les acides chargés positivement.

Les potentiels normaux d'acidité dans l'eau [$D_I = 80$ (ε_A)] se déduisent facilement des valeurs de p_K données dans les tables par:

$$(\varepsilon_A)_{H_2O} = 0.06\,(4.8 - pK_A)$$

4.8 étant le p_K de l'acide acétique dans l'eau.

ACIDE	ALCOOL à 95%		NITROBENZÈNE	
	ε_A mesuré	ε_A calculé	ε_A mesuré	ε_A calculé
Chlorhydrique	fort	fort	0,56	0.69 (?)
Picrique	0.29	0.25	0.03	0.25
Trichloracétique	0.28	0.25	0.29	0.25
Dichloracétique	0.205	0.21	0.21	0.21
Nitreux	0.125	0,15	—	—
Monochloracétique	0.11	0.11	0.11	0.11
O. Nitrobenzoïque	0.11	0.155	0.11	0.155
Formique	0.05	0.05	—	—
Acétique	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzoïque	— 0.01	+ 0.035	— 0.02	+ 0.035
Borique	— 0.23	0.26	—	—
Ion (monoéthanolamine)$^+$	0.10	0.10	—	—
Ammonium	0.09	0.12	—	—
Ion (d. Toluidine)$^+$	+ 0.18	+ 0.15	—	—

Les résultats expérimentaux concordent en général assez bien avec les prévisions théoriques.

Bibliographie p. 112.

Il y a cependant quelques exceptions.

1. L'acide trichloracétique est plus fort que nous ne l'avions prévu.

Cependant les résultats que nous avons obtenus dans le nitrobenzène et dans l'alcool concordent bien.

De plus, ils sont en bon accord avec des mesures récentes faites dans le mélange benzène-alcool isopropylique, qui donnent comme différence des potentiels normaux des acides tri et dichloracétique 0.089 V.[23]

2. Pour les trois acides chargés positivement les valeurs des potentiels normaux déterminés expérimentalement sont supérieures à celles calculées. Nous avons pris pour faire ce calcul D = 27 pour l'alcool à 95 %. Or, si les valeurs des constantes diélectriques des mélanges eau-alcool, riches en eau, sont bien déterminées, les différents auteurs ne sont pas d'accord sur la valeur de la constante diélectrique de l'alcool pur ou à 95 %.

Les chiffres proposés varient de 21[24] à 26[25]. En faisant le calcul avec 24 comme valeur de la constante diélectrique de l'alcool à 95 %, on trouve pour le potentiel normal de NH_4^+ — 0.09 V et pour les sels de p. toluidine + 0.18 V.

3. L'acide benzoïque et l'acide o-nitrobenzoïque sont moins forts que les règles ne le laissent prévoir. L'acide picrique est au contraire plus fort. Leurs potentiels normaux varient donc avec la constante diélectrique.

La Fig. 11 met en évidence une propriété intéressante:

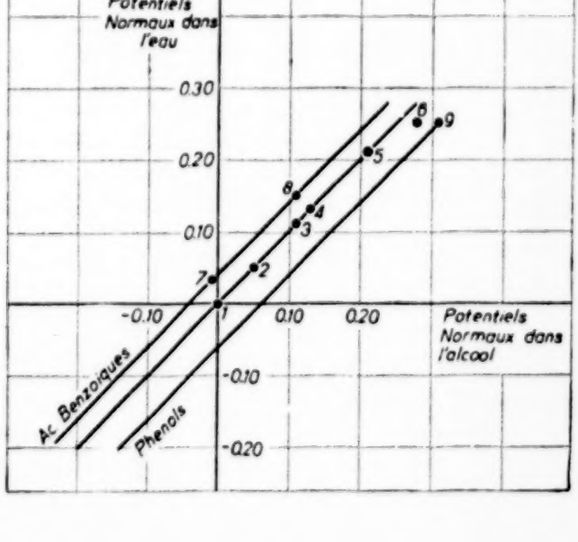


Fig. 11

Comparaison des potentiels normaux dans l'eau et dans l'alcool à 95 %

1: Ac. Acétique – 2: Ac. Formique – 3: Ac. Monochloracétique – 4: Ac. Nitreux – 5: Ac. Dichloracétique – 6: Ac. Trichloracétique – 7: Ac. Benzoïque – 8: Ac. o-Nitrobenzoïque 9: Ac. Picrique

Portons en ordonnées les valeurs des potentiels normaux des acides non chargés, dans l'eau, en abscisses leur valeur dans l'alcool.

Théoriquement ces deux valeurs doivent être égales et les points figuratifs des différents acides devraient être tous alignés sur la première bissectrice.

C'est bien le cas pour les acides acétiques, mono, dichloracétique, formique . . .

Les points figuratifs des acides benzoïque et nitrobenzoïque ne sont pas sur cette

Bibliographie p. 112.

droite, mais sur une parallèle. La même figure construite avec les résultats obtenus par LYKKEN, PORTER, RULIFFSON et TUEMMLER dans le mélange benzène-alcool isopropylique (21) montre qu'il en est de même pour le phénol et ses dérivés nitrés. C'est-à-dire que si le potentiel normal de ces acides varie en fonction de la constante diélectrique du solvant, la différence des potentiels normaux entre deux acides de même famille chimique est la même dans tous les solvants.

C'est sous cette forme que la règle 2 est générale: „Les forces relatives des acides de même type, et *de constitutions chimiques voisines*, sont indépendantes de la constante diélectrique du solvant".

Comme le montre le tableau, on peut, dans le solvant inerte qu'est le nitrobenzène, atteindre un potentiel d'acidité supérieur à 0.56 V (potentiel normal de l'acide chlorhydrique) alors que dans l'alcool on ne peut pas dépasser 0.39 V.

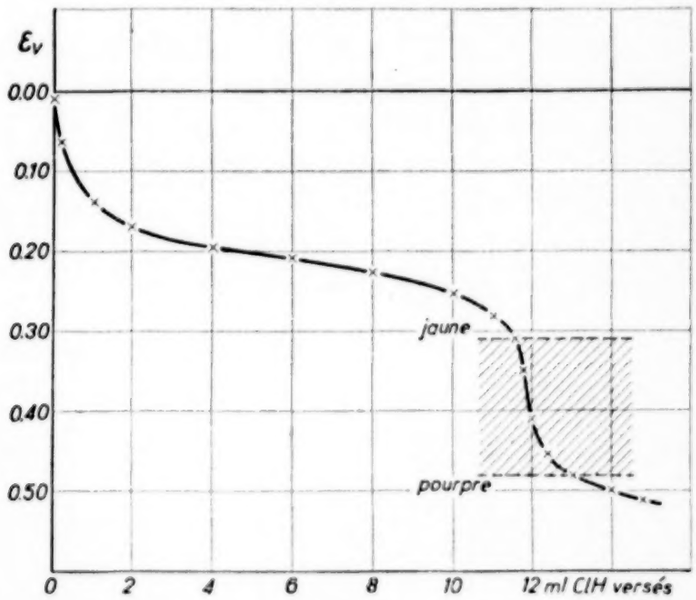


Fig. 12. Dosage des dichloracétates dans le nitrobenzène

Comme la constante diélectrique de l'alcool est inférieure à celle du nitrobenzène cela montre bien que les solvants amphiprotolytiques limitent le domaine des acides utilisables.

Les solvants inertes qui permettent d'opérer dans des milieux beaucoup plus acides que la plupart des solvants amphi-protolytiques seront particulièrement intéressants pour le dosage des bases très faibles.

Exemple: Le tableau montre qu'on ne peut pas doser les dichloracétates dans l'alcool à 95%.

($\varepsilon H_3O^+ = 0.39$ $\varepsilon Cl_2CH-CO_2H = 0.205$).

Mais il est possible de les doser à 0.5 % près par l'acide chlorhydrique dans le nitrobenzène.

($\varepsilon ClH = 0.56$ $\varepsilon Cl_2CH-CO_2H = 0.21$).

D'un point de vue purement pratique, l'intérêt de ce dosage est limité:

1. Parce que le nitrobenzène est un très mauvais solvant des sels minéraux et qu'on ne peut y doser que les dichloracétates organiques.

Bibliographie p. 112.

2. Parce que le nitrobenzène commercial étant fortement coloré, le virage des indicateurs y est peu net. Le bleu de Thymol est le plus satisfaisant. Mais comme le montre la Fig. 12, son emploi nécessite l'usage d'une teinte étalon pour pouvoir s'arrêter au potentiel voulu.

RÉSUMÉ

Les forces relatives des acides varient d'un solvant à l'autre suivant la valeur de la constante diélectrique et les propriétés acides ou basiques de ce solvant.

Quelques règles simples permettent d'expliquer de façon cohérente toutes les réactions acidimétriques connues dans les solvants organiques:

1. La force relative des acides non chargés (FH, NO_2H, RCO_2H) restant constante, celle des acides chargés positivement (NH_4^+, sels d'amines, cations hydratés comme $[Al(H_2O)_3]^{+3}$) augmente, et celle des acides chargés négativement (sels acides de diacides, etc . . .) diminue lorsque la constante diélectrique du solvant diminue.

Cependant pour les valeurs de cette constante inférieures à vingt la force relative des acides chargés positivement ne varie plus, celle des acides chargés négativement tend à augmenter.

2. Si le solvant a des propriétés acides ou basiques, il ne peut exister en solution des acides ou des bases plus fortes que le solvant lui-même: c'est-à-dire que l'échelle de force des acides est limitée comparativement à ce qu'elle est dans un solvant inerte.

Ces règles permettent de prévoir la force des acides dans un solvant donné et, par conséquent les dosages qui y sont possibles.

SUMMARY

The relative strengths of acids vary from one solvent to another according to the value of the dielectric constant and the acidic or basic properties of the solvent.

Some simple rules explain in a rational manner all the known acidimetric reactions in organic solvents:

1. The relative strength of uncharged acids (HF, HNO_2, R.COOH) remains constant, that of acids charged positively (NH_4+), salts of amines and hydrated cations such as $Al(H_2O)_3^{+3}$ increases, and that of acids charged negatively (acid salts of diacids, etc.) decreases with decreasing dielectric constant of the solvent.

However, for values of this constant below twenty the relative strength of positively charged acids no longer varies, while that of negatively charged acids tends to increase.

2. If the solvent has acidic or basic properties, there cannot exist in solution acids or bases stronger than the solvent itself: that is, the range of strengths of the acids is limited as compared with what it is in an inert solvent.

These rules allow of prediction of the strength of acids in a given solvent and, consequently, of the determinations which can be carried out in it.

ZUSAMMENFASSUNG

Die relative Stärke von Säuren variiert in verschiedenen Lösungsmitteln je nach dem Werte der dielektrischen Konstante und den sauren oder basischen Eigenschaften des betr. Lösungsmittels.

Einige einfache Regeln gestatten es, auf zusammenhängende Weise alle bekannten acidimetrischen Reaktionen in organischen Lösungsmitteln zu erklären:

1. Die relative Stärke ungeladener Säuren (HF, HNO_2, DCO_2H) bleibt konstant, die positiv geladener Säuren [NH_4^+-salze von Aminen; hydratierte Kationen wie $Al(H_2O)_3^+$] nimmt zu, und die negativ geladener Säuren (saure Salze zweibasischer Säuren, usw.) nimmt ab, wenn die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abnimmt.

Für Werte dieser Konstante unter zwanzig ändert sich jedoch die relative Stärke positiv geladener Säuren nicht mehr, und die negativ geladener Säuren neigt dazu, zu steigen.

2. Wenn das Lösungsmittel saure oder basische Eigenschaften hat, können in der Lösung keine stärkeren Säuren oder Basen bestehen als das Lösungsmittel selbst: das bedeutet dass

Bibliographie p. 112.

das Stärkebereich von Säuren beschränkt ist in Verhältnis zu dem in neutralen Lösungsmitteln.

Diese Regeln gestatten es, die Stärke einer Säure in einem gegebenen Lösungsmittel vorherzusagen, und, als Folge davon, die möglichen Bestimmungen.

BIBLIOGRAPHIE

1 J. N. BRÖNSTED, *Rec. trav. Chim.*, 42 (1923) 718; J. N. BRÖNSTED, *Ber.*, 61 (1928) 2049; J. N. BRÖNSTED, *Z. physik Chim.*, A 169 (1934) 52.
2 I. M. KOLTHOFF, *Rec. trav. Chim.*, 49 (1936) 401.
3 J. N. BRÖNSTED, *Z. physik Chem.* A 169 (1934) 58.
4 G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 13 (1930) 870.
5 WYNNE JONES, *Proc. Roy. Soc.* London, A 140 (1933) 440.
6 G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 14 (1931 1071.
7 J. P. WOLFF, *Ann. Chim. Anal.*, 28 (1946) 87.
8 MINNICK ET KILPATRICK, *J. Phys. Chim.*, 43 (1939) 259 et remarque de M. G. VALENSI (non publiée).
9 J. N. BRÖNSTED, *Loc. cit.* (3).
10 E. WIBERG, *Z. physik. Chem.*, A 171 (1934) 1.
11 HALL ET CONANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 3062.
12 N. BJERRUM, *Chem. Reviews.*, 1 (1935) 277.
13 J. N. BRÖNSTED, *Loc. cit.* (3).
14 E. WIBERG, *Loc. cit.*
15 G. SCHWARZENBACH, *Loc. cit.* (4).
16 L. MICHAELIS, *Oxidation-Reduction Potentials*, p. 52 (1930).
17 L. D. GOODHUE ET R. M. HIXON, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1688. M. DOLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3095.
18 LYKKEN, PORTER, RULIFFSON ET TUEMMLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 219.
19 G. CHARLOT ET D. BÉZIER, *Méthodes modernes d'Analyse quantitative*, p. 46 (1942).
20 W. NERNST, *Z. physik. Chem.*, 14 (1894) 622. G. ROCK, S. KLOSKY, *J. phys. Chem.*, 33 (1929) 143 (Landolt Eg. IIb 988).
21 VORLÄNDER, *Ann.*, 341 (1905) 76. F. W. FOREMAN, *Biochem. J.*, 14 (1920) 451. S. LÖVGREN, *Z. anal. Chem.*, 64 (1924) 457.
22 S. R. PALIT, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 246.
23 LYKKEN *et al.*, *Loc. cit.*
24 E. MARX, *Wied. Ann.*, 66 (1898) 411—597.
25 W. NERNST, *Loc. cit.*

Reçu le 30 juillet 1946

MÉTHODE D'ANALYSE QUALITATIVE DES CATIONS SANS SÉPARATIONS SYSTÉMATIQUES

par

G. CHARLOT ET D. BÉZIER

1ER MÉMOIRE

CARACTÉRISATIONS DE: ARSENIC, ÉTAIN, ANTIMOINE, BISMUTH

par

D. BÉZIER

Ecole de Physique et de Chimie industrielles, Paris (France)

J'ai déjà décrit en collaboration avec M. G. CHARLOT une méthode d'analyse qualitative des cations[1] dans laquelle nous cherchions à réduire au minimum les séparations, non seulement pour des raisons de commodité et de rapidité de l'analyse, mais surtout parce que celles-ci sont presque toujours imparfaites, et rendent par là illusoire l'emploi de réactifs de grande sensibilité et la recherche des petites quantités.

Nous avons cherché à perfectionner notre premier travail; on trouvera ici les résultats relatifs aux éléments suivants: arsenic, étain, antimoine, bismuth. Comme précédemment, nous avons considéré que la condition la plus importante était la spécificité des réactions indiquées, mais nous avons de plus fait porter notre effort sur les points suivants:

1. Sensibilité de la réaction, en particulier dans le cas où on recherche de petites quantités d'un métal en présence de quantités beaucoup plus importantes d'un ou de plusieurs autres; pratiquement, nous nous sommes fixés le critère suivant: chaque élément devra pouvoir être décelé en présence de 100 fois plus de l'un quelconque des autres ou de tous les autres réunis. On est donc ainsi assuré de déceler tous les éléments présents dans une proportion égale ou supérieure à 1 %. Il est d'ailleurs souvent possible de caractériser des métaux existant en bien plus petite quantité; cela dépend à la fois de la nature du métal cherché, et de celle des constituants principaux. (Par exemple, de nombreuses réactions ne sont pas gênées par la présence de quantités très importantes de métaux alcalins ou alcalino-terreux). Mais nous ne pensons pas qu'il soit jamais possible de donner une solution

[1] G. CHARLOT ET D. BÉZIER, *Ann. Chim. anal.*, 25 (1943) 90, 114.

générale au problème de la recherche des traces ; il est alors, le plus souvent, nécessaire d'avoir recours à des réactions particulières, moins sélectives, mais plus sensibles que celles que nous indiquons ici, et choisies spécialement pour chaque cas particulier, compte tenu de la nature du ou des éléments présents en grandes quantités. Le chimiste pourra se reporter pour cet indispensable travail de mise au point aux Rapports de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux [2,3], ainsi qu'aux travaux d'ensemble de DELABY et de ses collaborateurs relatifs à l'arsenic, l'étain et l'antimoine[4].

2. Suppression toujours plus poussée des séparations, en raison des inconvénients indiqués plu haut ; c'est ainsi que nous décrivons ici une nouvelle réaction de l'étain, qui ne nécessite plus la séparation par la soude que nous préconisions dans notre précédente publication ; celle-ci était en effet défectueuse, une partie seulement de l'étain passant dans la solution alcaline, la sensibilité était très diminuée. Il reste encore quelques cas particuliers où nous sommes obligés de recourir aux séparations, notamment lorsqu'on se trouve en présence de molybdène, tungstène, vanadium. Remarquons toutefois que ce sont des éléments relativement peu fréquents ; d'autre part, cet inconvénient n'est pas particulier à notre méthode, les séparations par l'hydrogène sulfuré étant très défectueuses en ce qui concerne ces trois métaux. Il n'en reste pas moins que des perfectionnements sont souhaitables sur ces points.

Nous indiquons les sensibilités des réactions conformément à la notation utilisée par la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux dans son deuxième rapport (loc. cit.), c'est-à-dire, par la concentration limite : rapport de la masse de l'élément à caractériser au volume de solution, pour la plus forte dilution correspondant à une réaction positive. Nous indiquons aussi la concentration ionique limite : nombre d'ions gramme du métal par litre de solution dans les mêmes conditions.

Les réactions que nous indiquons pour l'arsenic, l'antimoine, le bismuth ne sont pas nouvelles en elles-mêmes ; l'originalité de notre travail a consisté à étudier de façon systématique leur sélectivité, et à les modifier de façon à les rendre spécifiques. Nous ne donnons pas ici la bibliographie relative à ces différentes réactions, on la trouvera dans le deuxième rapport de la Commission internationale (loc. cit.). Par contre, nous indiquons pour l'étain une réaction que nous croyons nouvelle ; il s'agit, comme c'est le cas pour presque toutes celles qui ont été décrites jusqu'ici, d'une réaction d'oxydo-réduction, utilisant le pouvoir réducteur de l'étain divalent ; mais son intérêt réside en ce que le potentiel assez bas du système utilisé (iode-iodure-empois d'amidon) rend la réaction très sélective.

Les réactions que nous décrivons sont effectuées sur une solution chlorhydrique,

---

[2] C. J. VAN NIEUWENBURG, W. BÖTTGER, F. FEIGL, A. S. KOMAROVSKY ET N. STRAFFORD, *Tableaux des réactifs pour l'Analyse minérale* (1er *Rapport*). Leipzig, 1938.

[3] P. E. WENGER (rapporteur), C. J. VAN NIEUWENBURG ET J. GILLIS, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale* (2ème *Rapport*). Bâle 1945.

[4] R. DELABY ET COLL., *Bull. Soc. chim.* [5] 12 (1945) 135, 140, 146.

elle ne contient donc ni argent, ni thallium; nous supposons de plus qu'on a commencé par éliminer si besoin est la silice, par insolubilisation, les fluorures, par chauffage en présence de SO_4H_2, les acides organiques (oxalates, etc.), par calcination, les nitrates et autres acides volatils, en amenant à sec en présence de ClH; il ne peut donc rester que les acides fixes suivants : phosphorique, borique, sulfurique, perchlorique. Les anions que donnent certains métaux à leur valence supérieure (permanganates, chromates) sont supposés réduits.

Nous avons cru bon de ne pas tenir compte des éléments très rares, métaux précieux, sélénium, tellure, gallium, germanium, indium, rubidium, césium, terres rares; en effet, nous aurions pu être conduits à compliquer considérablement nos modes opératoires, en vue de la présence possible d'éléments qui, en fait, ne se trouveront presque jamais que dans des cas particuliers, où leur présence est connue ou au moins soupçonnée d'avance. Dans de tels cas, nous ne pouvons que répéter ce que nous avons dit plus haut à propos de la recherche des traces : il appartient à chaque chimiste de choisir une réaction adaptée au problème particulier qui se pose à lui.

I. ARSENIC

Arsénimolybdate d'ammonium

Quoique cette réaction ne soit pas absolument spécifique, puisqu'elle est inutilisable en présence de phosphates, nous l'avons indiquée à cause de sa sûreté et de sa grande sélectivité. Nous n'avons pas cru devoir retenir les modifications qui ont été souvent proposées afin de la rendre plus sensible, consistant à faire agir un agent réducteur convenable pour former du bleu de molybdène; en effet, la réaction devient alors beaucoup moins sûre, le bleu de molybdène pouvant, si on ne s'en tient pas strictement aux conditions indiquées, apparaître même en l'absence d'arséniates.

Réactifs

1. Réactif molybdique :

Molybdate d'ammonium	50 g
Nitrate d'ammonium	75 g
Eau	700 ml
NO_3H conc.	300 ml

2. Persulfate de potassium ou de sodium solide.

Mode opératoire

Si on a As(III), on l'oxyde préalablement par quelques cristaux de persulfate à l'ébullition. Dans un petit tube à essais, mélanger ½ ml de la solution à essayer et ½ ml de 1. Chauffer à 60–80°; attendre au besoin 1 à 2 minutes. Il apparaît un précipité, ou (à la limite) une coloration jaune d'arsénimolybdate d'ammonium insoluble.

Sensibilité

10^{-3} ion g/l.
Concentration limite : 10^{-4}.

Spécificité

Les phosphates donnent la même réaction. (Sensibilité : 10^{-4} ion g/l). Par contre, ceux-ci peuvent être décelés d'une façon spécifique par le réactif molybdique en présence d'acide tartrique[5].

Réactif. 3. Réactif molybdique 100 ml
Acide tartrique 15 g.

Mode opératoire. Introduire dans un petit tube à essais ½ ml de la solution à essayer et ½ ml de 3. Chauffer à l'ébullition. En présence de phosphate, on a un précipité jaune. (A la limite, une coloration jaune, beaucoup plus visible à chaud, et qui s'atténue par refroidissement).
Sensibilité. 10^{-3} ion g/l.
Spécificité. As ne donne aucune réaction, même à la concentration de 1 ion g par litre.

Si l'essai au réactif molybdique tartrique est négatif, on concluera à l'absence de phosphates, et on pourra rechercher l'arsenic au moyen du réactif molybdique ; la réaction est alors spécifique. (Les silicates donneraient une réaction analogue, mais on suppose qu'ils ont été détruits par insolubilisation de la silice au début de l'analyse).

Formation d'hydrogène arsénié en milieu alcalin

Principe

Les composés de As(III) sont réduits par l'aluminium en milieu alcalin, à l'état de AsH_3 ; celui-ci est mis en évidence au moyen de nitrate d'argent. Les composés d'As(V)doivent être réduits préalablement. C. J VAN NIEUWENBURG recommande avec juste raison d'utiliser cette réaction au lieu de la réduction en milieu acide, moins sélective, et dont la sensibilité exagérée est un inconvénient dans l'analyse courante.

Réactifs

1. Soude 2N
2. Aluminium en plaques
3. Solution de NO_3Ag à 25 %
4. Antimoine pur porphyrisé, ou bisulfite.

[5] F. FEIGL, *Z. anal. Chem.*, 77 (1929) 299.

Mode opératoire

1. Composés de As(III). Dans un petit tube à essais, introduire 10 gouttes de la solution à essayer, pas trop fortement acide, puis 10 gouttes de 1 et une petite plaque d'aluminium. Placer à l'orifice du tube un morceau de papier filtre imprégné d'une goutte de 3. Tiédir *très légèrement*, juste pour amorcer l'attaque de l'aluminium; si celle-ci ne se produit pas, c'est que la solution initiale était trop acide, rajouter quelques gouttes de 1. Laisser la réaction se poursuivre; attendre au besoin 5–10 minutes si on recherche de petites quantités d'As. La présence de celui-ci est indiquée par une tache jaune à noire.

On devra toujours faire en même temps un essai à blanc.

2. Composés de As(V). Commencer par les réduire dans la solution initiale, acide, par quelques gouttes de bisulfite, ou un peu de poudre d'antimoine à l'ébullition. Faire ensuite la réaction comme ci-dessus (Il est inutile de séparer l'antimoine qui ne gêne pas).

N.B. Eviter de mouiller l'orifice du tube avec la solution de soude, qui donnerait sur le papier au NO_3Ag une tache brune de Ag_2O.

Sensibilité

10^{-4} ion g/l.

Concentration limite: 10^{-5}.

Même sensibilité pour les composés de As(V) après réduction.

Spécificité

NH_4^+ qui donne une tache jaune doit être absent; le chasser au besoin par la soude, jusqu'à réaction négative au réactif de NESSLER. PH_3 et SH_2 donneraient des réactions analogues, mais les phosphates, sulfates, sulfites ne sont pas réduits, et ne gênent donc pas. Aucun métal ne donne de réaction analogue. Sb est réduit à l'état métallique et ne gêne pas, à condition qu'on évite de chauffer la solution trop fortement (S'assurer par un essai à blanc, fait en présence d'antimoine, qu'on opère correctement). (Au contraire, par la réduction en milieu acide, Sb donne SbH_3 et gêne).

Les composés réductibles pourraient gêner la réaction en retardant la réduction de As(III); on constate que:

Cu(II) dans la proportion 100 : 1 abaisse la sensibilité à 10^{-3} ion g/l; de plus, la réaction est ralentie; attendre au moins 5 minutes.

Hg(II) diminue beaucoup la sensibilité de la réaction, car il donne lui même avec AsH_3 un composé analogue à celui de l'argent; en présence de cet élément, on traite la solution initiale, acide, par un peu de poudre d'antimoine; Hg métallique précipite et ne gêne plus. Dans ces conditions, la sensibilité de la réaction n'est pas diminuée en présence de mercure en proportion 1.000 : 1.

Les autres métaux ne gênent pas lorsqu'ils sont présents en proportion 1.000 : 1.

Conclusion

On aura intérêt à utiliser la réaction de l'arsénimolybdate, plus rapide et plus facile, en l'absence de phosphates, et lorsque la sensibilité de 10^{-3} ion g/l est suffisante.

Dans le cas contraire, on recherchera l'arsenic par la réaction de l'hydrogène arsénié. Il est également nécessaire de faire cette réaction à titre de contrôle lorsque le réactif molybdique donne une réaction très faiblement positive; il pourrait en effet s'agir de quantités de phosphates comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} ion g/l, non décelées par l'essai au réactif molybdique tartrique.

II. ÉTAIN

Iode-iodure-empois d'amidon

Principe

Sn(II) réduit une solution d'iode-iodure-empois d'amidon, avec disparition de la coloration bleue. Si on a Sn(IV), on le réduit préalablement par le fer en poudre, en milieu acide.

Réactifs

1. Solution d'iode-iodure-empois d'amidon.
   a. Réactif 10^{-3}N : 1 ml de solution d'iode N/10 (12.7 g d'iode + 40 g IK dans 1 litre) ; ajouter de l'empois d'amidon jusqu'à coloration bleue maximum, et encore quelques ml en excès ; compléter à 100 ml avec de l'eau.
   b. Réactif $0.25 \cdot 10^{-3}$ N : 1 volume du réactif ***a***,
   3 volumes d'eau.
   Ces réactifs ne doivent être conservés que quelques jours.
2. Fer pur en poudre.

Mode opératoire

1. Recherche de Sn(II) : Sur une plaque à godets, déposer une goutte de réactif, puis une goutte de la solution acide (ClH 1 à 6 N) à essayer. En présence de Sn(II), décoloration *immédiate* même à la limite de concentration.

2. Recherche de Sn(IV) : Quelques gouttes de la solution à essayer sont traitées dans un petit tube à essais par un peu de fer en poudre ; faire bouillir une minute ; filtrer, ou laisser reposer et prélever avec une pipette une goutte de la solution surnageante. Faire l'essai comme précédemment.

N.B. En milieu très chlorhydrique, l'iode peut être en partie masqué, par suite de la formation de l'ion complexe I_2Cl^- ; ce dernier ne donne pas de coloration

avec l'empois d'amidon. On devra vérifier qu' une goutte du réactif utilisé ne soit pas décolorée par addition d'une goutte de ClH 6N. S'il en était ainsi, on ferait une nouvelle solution de réactif avec de l'empois d'amidon fraîchement préparé; la réaction de coloration donnée par l'empois en présence d'iode devient en effet moins sensible avec des solutions anciennes.

Sensibilité

Réactif ***a*** : 5.10^{-4} ion g/l.
Concentration limite : 5.10^{-5}.
Réactif ***b*** : 10^{-4} ion g/l.
Concentration limite : 10^{-5}.

Si on ne cherche pas une très grande sensibilité, on a intérêt à utiliser le réactif ***a***, qui donne une réaction beaucoup plus nette, en particulier quand la solution à essayer contient des ions qui pourraient gêner par leur coloration propre.

Spécificité

La réaction utilisée étant une réaction d'oxydo-réduction, un certain nombre de réducteurs peuvent gêner.

1. Recherche de Sn(II). La recherche se faisant directement sur la solution initiale, on n'aura à considérer que les ions réducteurs suffisamment stables à l'air pour pouvoir s'y trouver :

Fe(II) (seul ou en présence de PO_4^{-3}); V(IV); Sb(III); As(III) ne gênent pas; la réaction est spécifique.

(Les oxydants énergiques : Ce^{+4} MnO_4, décolorent aussi le réactif en oxydant l'iodure; en principe, ils ne se trouvent pas dans la solution; dans le cas contraire, on pourrait les détruire par ébullition en présence d'un réducteur très doux : N_3Na; faire ensuite l'essai).

2. Recherche de Sn(IV). Après réduction par le fer en milieu acide, un certain nombre de métaux peuvent donner naissance à des composés de valences inférieures, réducteurs :

Cr(III) : n'est pas réduit; ne gêne pas.

Cu(II), Hg(II) : sont réduits à l'état métallique; ne gênent pas. En présence de ces ions, il est recommandé de prolonger suffisamment l'ébullition en présence de fer, car une réduction incomplète pourrait donner lieu à la présence d'ions Cu(I) ou Hg(I) qui gêneraient.

U(VI) : est réduit à l'état de U(IV) (vert); en milieu suffisamment acide, celui-ci ne gêne pas, car sa vitesse de réaction avec l'iode est très faible; l'essai sera alors effectué ainsi : une goutte de la solution réduite par le fer est mélangée à une goutte de ClH concentré (12 N); introduire le mélange dans une goutte de réactif.

Ti(IV) : est réduit (au moins partiellement) à l'état de Ti(III) violet. Même remarque et même mode opératoire que pour l'uranium.

W(VI): Si la solution contient W, celui-ci gêne, car il donne par réduction une coloration bleue intense, qui empêche de voir la réaction. Il devra donc être séparé préalablement par la cinchonine:

Réactif: Cinchonine 12.5 g
ClH conc. 50 ml
Eau 50 ml

Mode opératoire: ½ à 1 ml de la solution à essayer est traité par quelques gouttes du réactif; faire bouillir; puis, sans filtrer, ajouter la poudre de fer, et faire la réduction comme d'habitude; il ne doit pas apparaître de coloration bleue, sinon la précipitation de W était incomplète. Faire l'essai sur cette solution réduite.

Sensibilité: 10^{-3} ion g/l avec le réactif ***a***.
Concentration limite: 10^{-4}.

Mo(VI), V(V) et V(IV): Ils sont réduits à l'état de Mo(III) (rouge) et de V(II) ou V(III) (bleu); en présence de phosphates, Mo est réduit à l'état de bleu de molybdène. Dans tous les cas, on a une décoloration lente du réactif, et la réaction est douteuse; il est préférable de faire une séparation. (Indispensable dans le cas du bleu de molybdène, qui masque la réaction).

Réactif: α-benzoïne oxime à 2 % dans l'alcool.

Mode opératoire: Si on a V(IV) (solution colorée en bleu), on l'oxyde tout d'abord par un cristal de persulfate à l'ébullition. A ½–1 ml de la solution, on ajoute du réactif jusqu'à précipitation complète; attendre quelques minutes; filtrer. Faire alors la réduction et l'essai comme d'habitude.

Sensibilité: 2.10^{-3} ion g/l avec le réactif ***a***.
Concentration limite: 2.10^{-4}.

III. ANTIMOINE

Rhodamine B

Principe

Les sels d'antimoine, en présence de nitrite, donnent avec la Rhodamine B en milieu acide un précipité violet.

Réactifs

1. Rhodamine B 0.25 g
   ClH concentré 250 ml
   Eau 250 ml
2. Solution de nitrite de potassium à 0.5 %.

Mode opératoire

Sur une plaque à godets, mélanger une goutte de 1, une goutte de 2 et une goutte de la solution acide à étudier; agiter; attendre. En présence d'antimoine, on observe un précipité ou une coloration violets. Dans le cas de petites quantités d'antimoine, opérer par comparaison avec un essai à blanc; attendre *plusieurs minutes* au besoin: la coloration orangée de la rhodamine disparaît progressivement, le colorant étant détruit par le nitrite; le précipité violet, au contraire, reste stable; la netteté de la réaction croît donc avec le temps.

N.B. 1. D'après ce qui précède, on voit qu'on n'a pas intérêt à détruire l'excès de nitrite, ainsi qu'on le recommande parfois.

2. La solution orangée de rhodamine vire au violet en milieu peu acide, neutre ou alcalin; en particulier, cet effet peut être produit par l'addition de la solution de nitrite; on voit qu'il est bon d'introduire les réactifs dans l'ordre que nous indiquons: on aura soin de mettre assez peu de nitrite pour ne pas faire virer le colorant; puis on ajoutera ensuite de la solution *acide* à essayer; au contraire, si on opère comme il est généralement indiqué, en mélangeant le nitrite à la solution à essayer, et en introduisant le mélange dans le réactif, on peut risquer de prendre pour une réaction positive un simple virage dû à l'addition d'une solution alcaline.

Sensibilité

5.10^{-4} ion g/l.
Concentration limite: 5.10^{-5}.

Spécificité

W(VI), V(IV) et Mo(VI) donnent des réactions analogues. (Le dernier, seulement lorsqu'il est présent en assez grande quantité, environ 10^{-1} ion g/l).

V(IV): ajouter à la solution à essayer un cristal de persulfate; faire bouillir une minute; on a alors V(V) qui ne gêne pas.

W(VI): il doit être séparé par précipitation à la cinchonine; on opère comme il a été indiqué plus haut pour la recherche de l'étain.

Mo(VI): on peut éliminer l'action gênante de cet ion en le complexant par l'acide oxalique; à quelques gouttes de la solution à essayer, ajouter de l'acide oxalique solide en quantité suffisante pour saturer la solution; chauffer pour faciliter la dissolution; faire l'essai comme d'habitude. La sensibilité n'est pas diminuée pour la recherche de Sb en présence de 100 fois plus de Mo.

IV. BISMUTH

Précipitation du bismuth par le stannite

Principe

Le bismuth est précipité à l'état métallique par réduction au moyen de sel stanneux en milieu alcalin.

Réactifs

1. Solution de chlorure stanneux à 5% dans ClH 2.5 N.
2. Soude 2N.
3. Solution de CNK à 10%.

Mode opératoire

Sur une plaque à godets, introduire une goutte de la solution à essayer, une petite goutte de 1, mélanger, puis 2 à 3 gouttes de 2. Il apparaît un précipité noir en présence de bismuth. La précipitation a lieu instantanément, ou au plus après quelques secondes à la limite de dilution.

Sensibilité

5.10^{-4} ion g/l.
Concentration limite : 10^{-4}.

Spécificité

Le mercure donne la même réaction; on le sépare en faisant bouillir dans un petit tube à essais quelques gouttes de la solution acide avec de l'antimoine porphyrisé; laisser décanter, et prélever une goutte de la solution surnageante pour faire l'essai. Dans ces conditions, la sensibilité n'est pas diminuée.

Le plomb précipite très lentement; mais en solution de chlorure de plomb saturé, le précipité n'apparaît qu'au bout de 10–15 minutes; il n'est donc pas gênant.

Aucun autre ion ne donne de réaction analogue; mais par contre, on peut être gêné par la présence, en quantités importantes, de métaux donnant des précipités d'hydroxydes colorés :

Cu : à la concentration 10^{-1} ion g/l, le précipité d'hydroxyde est gênant; on peut alors ajouter une goutte de 3 avant l'addition de soude; le cuivre reste dissimulé, à l'état de complexe cuprocyané incolore; dans ces conditions, la sensibilité de la réaction n'est pas diminuée.

Ni : Le précipité, peu coloré, est peu gênant; cependant, en présence de beaucoup de Ni, on peut, comme dans le cas du cuivre, le transformer en complexe cyané.

Co : Le précipité est peu gênant; si on ajoute du cyanure, il se forme, sous l'action réductrice du Cl_2Sn, un cobaltocyanure, coloré en jaune intense; celui-ci empêche d'observer la réaction si la concentration du cobalt est 10^{-1} ion g/l; il n'est pas gênant à partir de la concentration 10^{-2} ion g/l. On ne pourra donc utiliser le cyanure pour masquer d'autres ions gênants que si la solution n'est pas trop concentrée en cobalt.

Mn : Il ne gêne pas, à condition que le chlorure stanneux soit, comme nous l'indiquons dans le mode opératoire, ajouté avant la soude; le précipité qui se forme est alors $Mn(OH)_2$ incolore. (Si les réactifs étaient ajoutés dans l'ordre inverse, il se ferait un précipité brun de MnO_2, que le chlorure stanneux ne pourrait décolorer que très difficilement). Dans les conditions de l'essai, le précipité de $Mn(OH)_2$ s'oxyde très lentement, en donnant un anneau brun

sur le pourtour de la goutte de liquide; il ne peut pas être confondu avec le précipité noir immédiat de bismuth.

L'addition de cyanure est sans effet.

Fe: Le précipité d'hydroxyde est gênant si le fer est présent à la concentration de 10^{-1} ion g/l; dans ce cas, on ajoutera une goutte de cyanure, puis les autres réactifs comme d'habitude; il se forme une solution jaune, limpide, de ferrocyanure. La sensibilité est abaissée à 2.10^{-3} ion g de Bi par litre. Avec le fer à la concentration 10^{-2} ion g/l, la réaction peut être faite avec ou sans cyanure, et la limite de sensibilité est la même qu'en l'absence de fer.

Cr: Il ne gêne pas à la concentration de 10^{-1} ion g/l.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont précédemment décrit une méthode d'analyse qualitative des cations dans laquelle les séparations étaient réduites au minimum, chaque métal étant caractérisé par un test indépendant.

Ils cherchent actuellement à perfectionner cette méthode, particulièrement en ce qui concerne la recherche de petites quantités d'un élément en présence de fortes proportions d'un ou de plusieurs autres cations.

Dans ce premier mémoire sont indiqués les résultats relatifs aux métaux suivants: arsenic étain, antimoine, bismuth.

SUMMARY

The authors have formerly described a qualitative method for the analysis of cations according to which separations were reduced to a minimum, each metal being detected by an independent test.

They presently seek to improve this method, with special regard to the case when small quantities of an element are to be found in the presence of large proportions of one or more other cations.

In this first paper are given the results for the following metals: arsenic, tin, antimony, bismuth.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben bereits eine Methode beschrieben für die qualitative Analyse der Kationen, worin die Trennungen auf ein Minimum zurückgebracht waren, da jedes Metall durch einen absonderlichen Test charakterisiert wurde.

Die Verfasser versuchen jetzt diese Methode zu vervollkommnen, besonders in Bezug auf die Bestimmung kleinerer Mengen eines Elementen in Gegenwart von starken Mengen von einem oder mehreren anderen Kationen.

Dieser erste Aufsatz enthält die Resultate bezüglich folgender Metalle: Arsen, Zinn, Antimon, Bismuth.

Reçu le 18 juin 1946

SUR LE DOSAGE ARGENTOMÉTRIQUE DE L'ANION PHOSPHORIQUE

par

R. FLATT ET G. BRUNISHOLZ

Ecole de chimie. Université de Lausanne (Suisse)

Pour le dosage quantitatif de l'anion phosphorique, on emploie généralement des méthodes gravimétriques. On précipite cet anion à l'état de phosphate ammoniacomagnésien ou à l'état de phosphomolybdate d'ammonium. L'intérêt que présenterait une méthode volumétrique précise pour la détermination du phosphate est considérable; en effet, on trouve dans la littérature de nombreux travaux qui traitent ce problème.

Lorsqu'il s'agit de l'analyse de l'acide phosphorique libre, on peut faire un titrage acidimétrique par la soude suivant les réactions

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O \text{ (indicateur: méthylorange)}$$
$$H_3PO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O \text{ (indicateur: thymolphtaléine)}$$

En opérant en présence de nitrate d'argent en excès, on arrive à titrer les 3 fonctions acides de l'acide phosphorique, l'influence de l'hydrolyse étant écartée par la précipitation du phosphate triargentique.

$$H_3PO_4 + 3\,NaOH + 3\,AgNO_3 \rightarrow \underline{Ag_3PO_4} \downarrow + 3\,NaNO_3 + 3\,H_2O$$

SANFOURCHE ET FOCET[1] emploient pour ce titrage le rouge de méthyle; SIMMICH[2] préconise le bleu de bromothymol.

Toutes ces méthodes acidimétriques sont à considérer comme des méthodes indirectes pour le dosage de l'anion phosphorique; en réalité, on titre le cation H^+ et on calcule la teneur en PO_4^{-3} selon les variations du pH lors du titrage. En présence de substances agissant comme tampon, le dosage acidimétrique de l'anion PO_4^{-3} devient impossible. Il en est de même en présence de cations alcalinoterreux ou de cations de métaux lourds qui forment des phosphates bimétalliques et trimétalliques insolubles.

MÉTHODE DE TITRAGE DIRECT

A. Considérations théoriques

Dans une étude du système $Ag_2O + P_2O_5 + H_2O$ à 25° [3] nous avons montré que les sels acides AgH_2PO_4 et Ag_2HPO_4 sont très solubles et ne peuvent se former qu'en milieu fortement acide; par contre, la solubilité du Ag_3PO_4 est très faible. Nous avons déduit du diagramme de solubilité que le produit de solubilité du Ag_3PO_4 est 2.10^{-21}, valeur qui concorde bien avec celle qu'on peut tirer des essais de solubilité de BÖTTGER[4].

---

[1] A. SANFOURCHE ET B. FOCET, *Bull. soc. chim. Mém.*, [4] 53 (1933) 963.
[2] H. SIMMICH, *Z. angew. Chem.*, 48 (1935) 566.
[3] G. BRUNISHOLZ, *Thèse*, Berne 1945.
[4] W. BÖTTGER, *Z. physik. Chem.*, 46 (1908) 602.

La solubilité du Ag_3PO_4 est comparable à celle du chlorure d'argent ($\sqrt[4]{L_{Ag_3PO_4}} = 0.7 \cdot 10^{-5}$; $\sqrt[4]{L_{AgCl}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$). Etant donné que le dosage potentiométrique de l'anion Cl^- par le nitrate d'argent fournit d'excellents résultats, nous avons pensé qu'il devrait être possible de titrer également l'anion phosphorique par le $AgNO_3$.

Dans toute solution de phosphate, les équilibres suivants sont établis:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^{-1} \quad (k_1 = 7.52 \cdot 10^{-3})$$
$$H_2PO_4^{-1} \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{-2} \quad (k_2 = 6.23 \cdot 10^{-8})$$
$$HPO_4^{-2} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{-3} \quad (k_3 = 1.3 \cdot 10^{-12})$$

Pour obtenir un saut de potentiel net lors du titrage au moyen de $AgNO_3$ selon la réaction

$$PO_4^{-3} + 3\,Ag^+ \rightarrow \underline{Ag_3PO_4}\downarrow$$

on a intérêt à avoir en solution essentiellement les anions PO_4^{-3}; il faut donc opérer en milieu alcalin. Toutefois, l'alcalinité ne doit pas dépasser une certaine limite afin qu'il n'y ait pas de précipitation d'oxyde d'argent. Il en résulte qu'on doit titrer en présence d'un tampon qui maintient le p_H entre les limites exigées par ces considérations.

Connaissant les constantes de dissociation de l'acide phosphorique et le produit de solubilité du Ag_3PO_4, on peut calculer la courbe de potentiel qu'on doit obtenir lors du titrage argentométrique du phosphate. La Fig. 1 montre les courbes pour les valeurs de p_H de 7, 8, 9 et 10; il y est admis qu'on titre 100 cc de solution 0.01-molaire de phosphate. On trouve dans cette figure également le diagramme du titrage argentométrique de l'anion chlorhydrique.

Le produit de solubilité de l'oxyde d'argent est

$$L_{Ag_2O} = [Ag^+] \cdot [OH^-] = 2.7 \cdot 10^{-8}$$

On peut en déduire, pour un p_H donné, la concentration du cation Ag^+, à laquelle la précipitation du Ag_2O commence. Ces valeurs sont

$$\text{pour } p_H = 7 : [Ag^+] = 2.7 \cdot 10^{-1} ; p_{Ag} = 0.57$$
$$\text{pour } p_H = 8 : [Ag^+] = 2.7 \cdot 10^{-2} ; p_{Ag} = 1.57$$
$$\text{pour } p_H = 9 : [Ag^+] = 2.7 \cdot 10^{-3} ; p_{Ag} = 2.57$$
$$\text{pour } p_H = 10 : [Ag^+] = 2.7 \cdot 10^{-4} ; p_{Ag} = 3.57$$

Nous avons calculé les courbes de titrage pour une solution 0.01-molaire de phosphate en tenant compte de la précipitation de Ag_2O (Fig. 2).

Cet examen théorique permet de faire les conclusions suivantes:

1. Pour le titrage d'une solution 0.01-molaire de phosphate le p_H ne doit pas dépasser 9.5 (Fig. 2).
2. Le titrage à un $p_H < 8{,}5$ donne des courbes trop plates; le point d'équivalence ne peut pas être établi avec précision (Fig. 1).
3. En aucun cas, on ne peut obtenir un saut de potentiel aussi grand que pour le titrage du chlorure (Fig. 1).

4. La courbe de titrage est asymétrique. Son point d'inflexion ne concorde pas exactement avec le point d'équivalence du titrage, un fait dont on doit tenir compte pour obtenir des résultats satisfaisants.

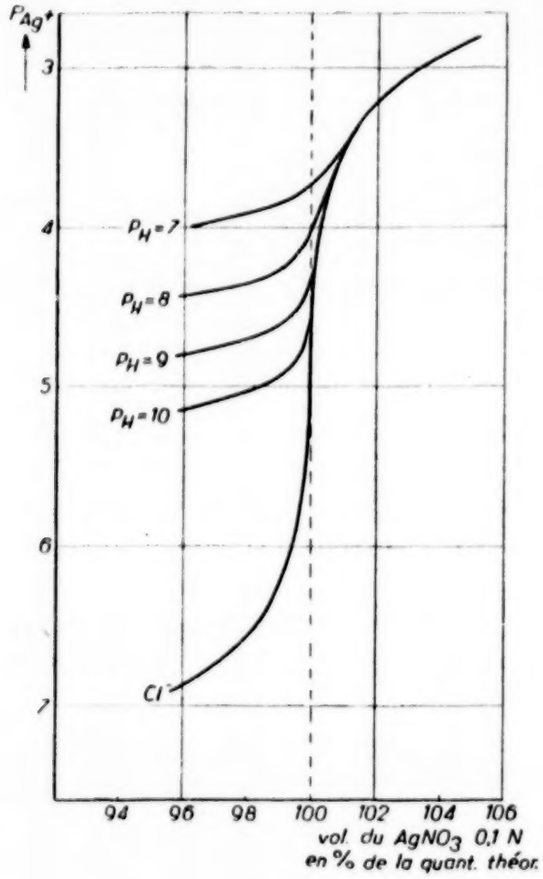


Fig. 1

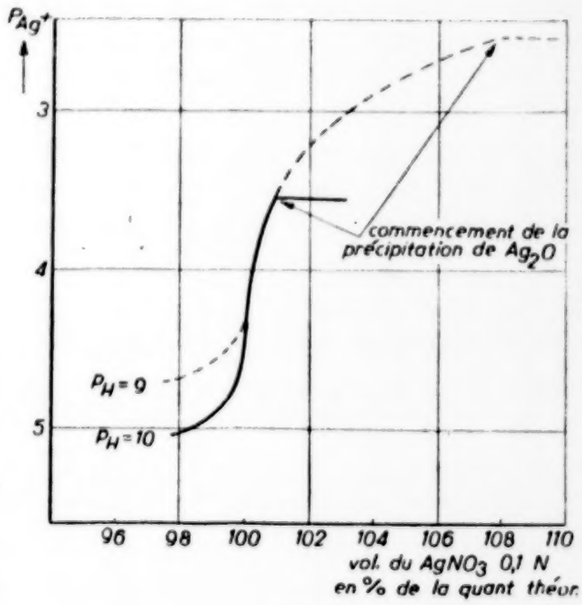


Fig. 2

B. Choix du tampon

Le titrage argentométrique du PO_4^{-3} exige l'emploi d'un tampon qui présente les caractères suivants:

1. Il doit établir un p_H entre 8.5 et 9.5.
2. Sa capacité de tampon doit être élevée.
3. Il ne doit pas former de précipité avec les ions Ag^+ et PO_4^{-3}.
4. Il ne doit pas donner des composés complexes avec le cation Ag^+.

Parmi les nombreux tampons employés en chimie analytique, seul le mélange d'acide borique et d'un borate alcalin pouvait entrer en ligne de compte.

Le produit de solubilité du borate d'argent est

$$L_{AgBO_2} = [Ag^+] \cdot [BO_2^-] = 7.75 \cdot 10^{-5}.$$

Dans les solutions aqueuses de borax, l'équilibre suivant est établi:

$$B_4O_7^{-2} + H_2O \rightleftarrows 2\,BO_2^- + 2\,HBO_2$$

Le p_H de telles solutions est presque indépendant de la concentration (9.3 pour une solution de $Na_2B_4O_7$ 0.25-molaire, 9.2 pour $Na_2B_4O_7$ 0.01-molaire).

Un calcul d'orientation montre qu'on peut ajouter comme tampon à 1 litre de solution neutre de phosphate alcalin env. 300 cc de $Na_2B_4O_7$ 0.1-molaire sans avoir à craindre la précipitation de $AgBO_2$ lors du titrage argentométrique de l'ion PO_4^{-3}. Pendant ce titrage, qui s'effectue suivant la réaction

$$Na_2HPO_4 + NaBO_2 + 3\,AgNO_3 \rightarrow \underline{Ag_3PO_4} + 3\,NaNO_3 + HBO_2$$
$$\downarrow$$

le rapport $\frac{[HBO_2]}{[BO_2^-]}$ augmente, ce qui provoque une diminution du p_H. Lorsqu'on titre une solution de phosphate 0.01-molaire contenant 0.03 molécules-grammes de borax par litre, la variation du p_H ne dépasse pas 0.2 unités; au point d'équivalence le p_H sera env. 9.1.

On voit donc que les 4 conditions requises pour le tampon sont bien remplies par le borax.

C. Dispositif de titrage

Le dispositif de titrage est celui qu'on emploie couramment pour le dosage argentométrique des halogénures. Il comprend

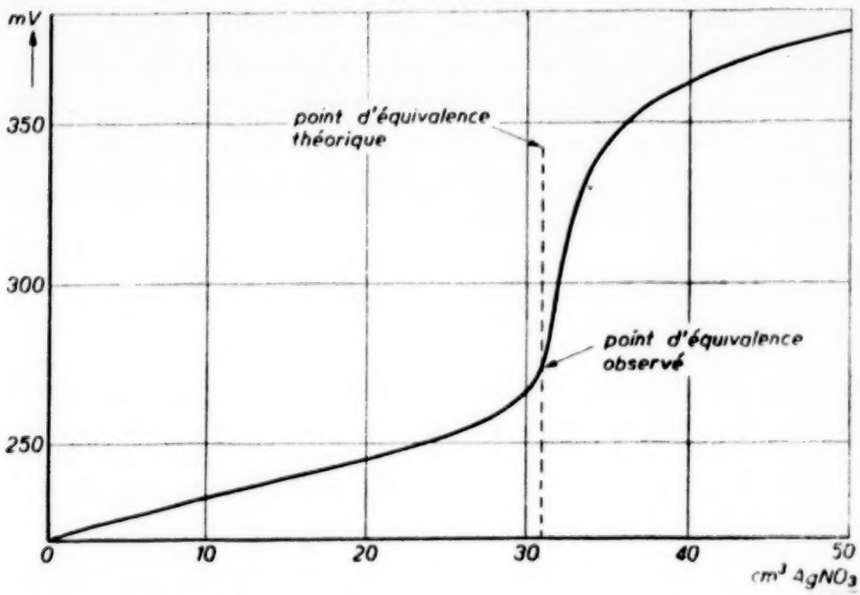
un bécher de 200 cc,
un agitateur en verre mû par un petit moteur électrique,
une électrode indicatrice : bande d'argent pur,
une électrode de référence : bande d'argent recouverte de AgCl dans une solution de KCl 0.1-n,
un siphon électrolytique rempli de KNO_3 à 10%,
un potentiomètre,
une burette pour le $AgNO_3$ 0.1-n.

D. Mode opératoire

La solution de phosphate doit être exempte des autres anions précipitables par le cation Ag^+; elle ne doit contenir comme cations que ceux des métaux alcalins et le cation H^+. On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine, puis on établit un p_H d'environ 8 (faible coloration rose de la phénolphtaléine) par l'addition de soude ou — si la solution est alcaline — d'acide nitrique dilué. On ajoute 30 cc de $Na_2B_4O_7$ 0.1-molaire et on dilue à environ 100 cc, puis on titre lentement avec du nitrate d'argent 0.1-n.

E. Exemple

10.0 cc H_3PO_4 0.1028-molaire (= 97.70 mg PO_4^{-3} = 73.02 mg P_2O_5).
30 cc $Na_2B_4O_7$ 0.1-molaire
60 cc H_2O
titrage par $AgNO_3$ 0.09968-n.



cc	mV	cc	mV
0	10	30,5	269
5	225	31	275
10	234	31,5	286
15	239	32	305
20	245	33	325
25	252	34	336
27	255	35	345
28	259	37	353
29	263	40	365
29,5	265	50	379
30	266		

Fig. 3

Point d'équivalence observé 31.1 ± 0.1 cc = 73.2 ± 0.2 mg P_2O_5
Point d'équivalence théorique : 30.95 cc = 73.02 mg P_2O_5

F. Influence des ions étrangers

En présence de cations qui forment des phosphates peu solubles, cette méthode de dosage argentométrique de l'ion PO_4^{-3} n'est pas applicable. Il est en particulier impossible de faire ce titrage en présence des ions Ca^{+2}, Al^{+3} et Fe^{+3}. Toutes les expériences entreprises en vue d'éviter les perturbations dues à la présence de ces ions ont conduit à des résultats négatifs.

Nous avons alors essayé de précipiter le Ag_3PO_4 par l'addition de $AgNO_3$ en excès et de titrer en retour par le bromure de potassium sans séparer le précipité et la solution. Si la solution ne renferme que les cations alcalins, les résultats sont tout aussi précis que ceux du titrage direct, mais en présence de cations alcalino-terreux ou de métaux lourds, on rencontre les mêmes difficultés.

MÉTHODE PAR FILTRATION

A. Principe

Plusieurs auteurs[5] préconisent une méthode de dosage argentométrique de l'anion phosphorique qui comprend les opérations suivantes :

1. addition de $AgNO_3$ en excès en milieu acide,
2. neutralisation de la solution par une base ou par l'addition d'un tampon approprié pour précipiter quantitativement le Ag_3PO_4.
3. dilution à un volume connu,
4. filtration et titrage de l'excès de $AgNO_3$ dans une prise aliquote de filtrat.

Ce procédé d'analyse présente cependant quelques inconvénients. Il est, en

[5] Voir : I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse* II. 2. Aufl. Berlin 1931.

particulier, difficile d'obtenir un précipité de Ag_3PO_4 exempt de Ag_2O. Si, dans l'intention d'éviter la formation de Ag_2O, on maintient un p_H trop bas la précipitation du Ag_3PO_4 sera incomplète.

Nous avons repris l'étude de cette méthode en vue d'établir les meilleures conditions d'opération permettant d'éviter les inconvénients précités.

B. Le tampon ammonium-argentodiammine

Etant donné qu'on opère avec un excès de $AgNO_3$, il serait inadmissible de tamponner la solution à un p_H de 9, car à cette alcalinité le produit de solubilité du Ag_2O serait dépassé et il en résulterait la précipitation de ce composé.

En présence de cation Ag^+ en excès, il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'aller jusqu'à une valeur de p_H tellement élevée. Un calcul d'orientation montre qu'il suffit d'établir un p_H d'environ 7 pour que le Ag_3PO_4 précipite quantitativement.

Dans une solution aqueuse contenant de l'ammoniaque et le cation NH_4^+, le p_H dépend du rapport $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$; si les deux concentrations sont égales, le p_H est 9.2. Par l'addition d'un sel d'argent, il y a formation du cation complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ et l'équilibre suivant s'établit :

$$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

auquel correspond la relation

$$\frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6.8\cdot 10^{-8}$$

Il résulte de cette valeur que le complexe argentodiammine est remarquablement stable et que, en présence d'un excès d'argent, la presque totalité de l'ammoniaque est transformée en $[Ag(NH_3)_2]^+$. L'addition d'un sel d'argent à une solution contenant NH_3 et NH_4^+ provoque par conséquent une diminution très sensible du p_H.

Le calcul du p_H d'une solution obtenue par dissolution dans un litre d'eau de

a molécules-grammes de NH_4NO_3
b molécules-grammes de NH_3
n. b molécules-grammes de $AgNO_3$

se présente de la façon suivante.

$$[NH_3]^2 = 6.8\cdot 10^{-8}.\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+]} = 6.8\cdot 10^{-8}.\frac{\frac{b}{2}}{nb-\frac{b}{2}} = \frac{6.8\cdot 10^{-8}}{2n-1}$$

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{6.8\cdot 10^{-8}}{2n-1}} = \frac{2.6\cdot 10^{-4}}{\sqrt{2n-1}}$$

La constante de dissociation de l'ammoniaque est

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = 1.79 \cdot 10^{-5}$$

donc

$$[OH^-] = 1.79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{1.79 \cdot 10^{-5} \cdot 2.6 \cdot 10^{-4}}{a \cdot \sqrt{2n-1}} = \frac{4.65 \cdot 10^{-9}}{a \cdot \sqrt{2n-1}}$$

$$[H^+] = \frac{1.27 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.27 \cdot 10^{-14}\, a}{4.65 \cdot 10^{-9}} \cdot \sqrt{2n-1} = 2.73 \cdot 10^{-6} \cdot a \cdot \sqrt{2n-1}$$

$$p_H = -\log [H^+] = 5.56 - \log a - \frac{1}{2} \log (2n-1)$$

$$= 5.56 - \log [NH_4^+] - \frac{1}{2} \cdot \log \left(2 \cdot \frac{\text{concentration totale du Ag}}{\text{concentration totale du } NH_3} - 1\right).$$

On constate que le p_H ne dépend que de la concentration du cation NH_4^+ (= a) et du rapport $\frac{\text{concentration totale de l'argent}}{\text{concentration totale de l'ammoniaque}}$ (= n); les concentrations absolues du Ag et du NH_3 sont sans influence. Les figures 4 et 5 ci-dessous donnent $[H^+]$ et p_H en fonction de a et de n.

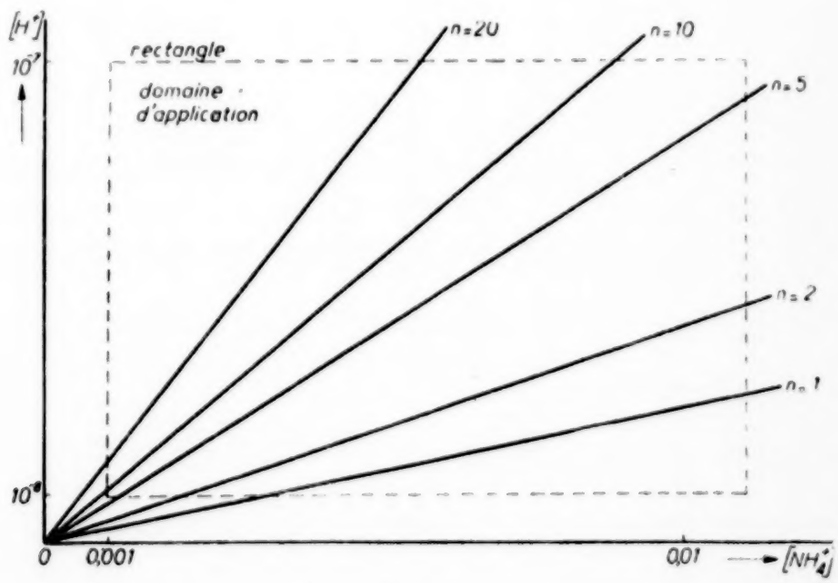


Fig. 4

Il est à remarquer que l'alcalinité d'une solution contenant les constituants NH_3, NH_4^+ et Ag^+ (ce dernier en excès par rapport à NH_3) augmente par addition d'eau. En effet, la diminution de $[NH_4^+]$ provoque une augmentation du p_H, mais par la dilution la valeur de n n'est pas modifiée.

C. Dosage du phosphate

Le système $Ag^+ + NH_3 + NH_4^+$ se prête particulièrement bien comme tampon au dosage argentométrique du phosphate. L'argent joue un rôle double; d'une part il sert à la précipitation du Ag_3PO_4, d'autre part il règle la concentration du NH_3

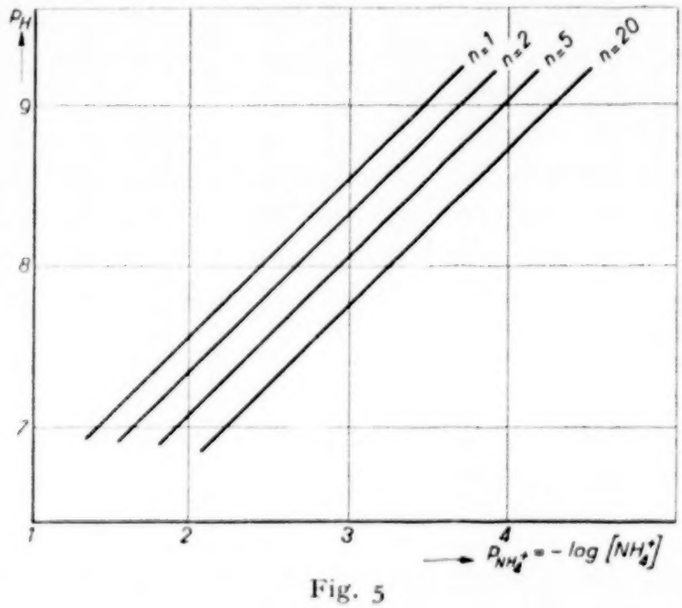


Fig. 5

et par conséquent le p_H de la solution. Il importe qu'on emploie le nitrate d'argent en excès par rapport au phosphate et par rapport à l'ammoniaque qui fait partie du tampon.

On emploie comme tampon une solution contenant du NH_3 et du NH_4NO_3, mais on peut tout aussi bien se servir d'un mélange de borax et de nitrate d'ammonium. Dans ce cas, le borax agit comme base:

$$Na_2B_4O_7 + 2\,NH_4NO_3 + 5\,H_2O \rightarrow 2\,NaNO_3 + 4\,H_3BO_3 + 2\,NH_3.$$

Une précipitation de borate d'argent n'est pas à craindre, car à un p_H de 7 – 8 la concentration de l'anion BO_2^- est tellement faible que le produit de solubilité du $AgBO_2$ n'est pas atteint.

La capacité du tampon ammonium-argentodiammine tel qu'on l'utilise pour le dosage du phosphate est faible. Après l'addition de $AgNO_3$ à la solution de phosphate, on diminue l'acidité de la solution en ajoutant d'abord de la soude, puis du borax jusqu'à un p_H de 5 – 6. Ce n'est qu'à ce moment qu'on introduit le tampon pour atteindre un p_H d'environ 7.5 auquel la précipitation du Ag_3PO_4 est quantitative.

D. Mode opératoire

La solution neutre ou faiblement acide de phosphate qui ne doit pas contenir plus de 100 mg de P_2O_5 est traitée, dans un ballon jaugé de 250 cc, par 50.0 cc de $AgNO_3$ 0.1-n. On ajoute quelques gouttes de benzylorange et on neutralise, en

agitant, par la soude 0.5-n. jusqu'au virage rose → jaune. On rince les parois du ballon avec de l'eau distillée afin de faire descendre les gouttes de soude adhérant au col. (Si le précipité est brunâtre au lieu d'être jaune, on ajoute 1 – 2 cc de HNO_3 0.1-n. et on abandonne pendant 5 minutes à l'abri de la lumière).

On ajoute du rouge de méthyle et on continue à neutraliser, en employant du borax 0.1-n., jusqu'à p_H 6 (virage rose → jaune); ensuite on tamponne par l'addition de 2.5 cc d'une solution contenant par litre 0.1 molécule-gramme de NH_4NO_3 et 0.2 molécules grammes de NH_3 (ou 7.5 cc de NH_4NO_3 0.1-n + 5 cc de $Na_2B_4O_7$ 0.1-n, en ajoutant le borax *après* le NH_4NO_3). On dilue avec de l'eau jusqu'à la jauge et on agite. On laisse le précipité se déposer, puis on filtre sur un filtre sec.

On prélève 100 cc du filtrat que l'on acidifie par 1 cc de H_2SO_4 dilué et on titre le cation Ag^+ par la méthode potentiométrique au moyen d'une solution de KBr 0.1-n. (Le titrage de l'argent peut également se faire par le NH_4CNS selon la méthode de VOLHARD).

E. Calcul

1 molécule-gramme de P_2O_5 exige pour la formation de Ag_3PO_4
60,000 cc de $AgNO_3$ 0.1-n.

F. Remarques

1. Le précipité de Ag_3PO_4 s'altère à la lumière; il faut éviter de l'exposer au soleil.
2. La présence de carbonate peut provoquer des perturbations par la précipitation de Ag_2CO_3; il est recommandé d'employer de l'eau exempte de CO_2 pour les diverses opérations et de neutraliser la solution acide par de la soude exempte de carbonate.
3. En opérant avec les quantités de réactifs indiquées ci-dessus (50 cc de $AgNO_3$ 0.1-n et 2.5 cc de solution tampon), on doit titrer en retour au moins 10% du $AgNO_3$ employé, soit au moins 2 cc de $AgNO_3$ pour la prise de 100 cc.
4. On peut doser l'anion PO_4^{-3} à côté d'un halogénure (Cl^-, Br^-, I^-). A cet effet on titre dans une prise le phosphate et l'halogénure ensemble par le $AgNO_3$ et le KBr, puis on dose dans une deuxième prise l'halogénure seul par le $AgNO_3$ en milieu acide.

G. Précision et influence d'ions étrangers

La méthode argentométrique par filtration donne des résultats très précis lorsqu'il s'agit de solution d'acide phosphorique ou de phosphatesalcalins (précision $\pm$ 0,2 mg P_2O_5).

La présence de Mg^{+2} et de Ca^{+2}, même en forte proportion, est sans influence sur la précision du dosage.

L'anion SO_4^{-2} ne gêne pas le titrage si la quantité ne dépasse pas 100 mg. Une teneur plus élevée conduit à la précipitation de Ag_2SO_4.

En présence de cations Al^{+3} et Fe^{+3} en proportions notables, cette méthode est inemployable; toutefois, on peut obtenir des résultats satisfaisants lorsque la teneur en aluminium et fer ne dépasse pas 0.1 millimolécule-gramme.

H. Exemples

mg P_2O_5 employés	ions étrangers	mg P_2O_5 trouvés	différence		observations
			absolue	en %	
73.00	—	73.02	+ 0.02	+ 0.03	
"	—	73.02	+ 0.02	+ 0.03	
"	—	72.96	— 0.04	— 0.06	
"	—	72.84	— 0.16	— 0.22	
"	—	72.96	— 0.04	— 0.06	
"	—	72.90	— 0.10	— 0.14	
"	—	73.26	+ 0.26	+ 0.36	
"	—	73.14	+ 0.14	+ 0.19	
"	—	73.14	+ 0.14	+ 0.19	
"	—	73.20	+ 0.20	+ 0.27	
"	—	72.86	— 0.14	— 0.19	
"	—	73.04	+ 0.04	+ 0.06	
"	—	73.10	+ 0.10	+ 0.14	
"	—	73.04	+ 0.04	+ 0.06	
10.95	—	11.05	+ 0.10	+ 0.95	
17.60	—	17.74	+ 0.14	+ 0.79	
29.20	—	29.35	+ 0.15	+ 0.51	
51.10	—	50.92	— 0.18	— 0.35	
87,60	—	87.46	— 0.14	— 0.16	
102.20	—	102.13	— 0.07	— 0.07	
73.00	0.2 g Ca^{+2}	72.92	— 0.08	— 0.11	
102.20	1.0 g Ca^{+2}	102.25	+ 0.05	+ 0.05	
73.00	130 mg Mg^{+2}	73.23	+ 0.23	+ 0.31	
73.00	5 mg Fe^{+3}	72.92	— 0.08	— 0.11	
"	2.5 mg Al^{+3}	73.04	+ 0.04	+ 0.06	
"	100 mg SO_4^{-2}	72.98	— 0.02	— 0.03	
73.00	10 mg Fe^{+3}	71.96	— 1.14	— 1.56	teneur en Fe trop élevée
"	200 mg SO_4^{-2}	76.51	+ 3.51	+ 4.8	teneur en SO_4^{-2} trop élevée

RÉSUMÉ

1. Dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique et de phosphates alcalins on peut doser l'anion phosphorique par titrage potentiométrique au moyen de $AgNO_3$ selon la réaction

$$PO_4^{-3} + 3\,Ag^+ \rightarrow \underline{Ag_3PO_4}\downarrow$$

Le pH de la solution est maintenu au voisinage de 9 par l'emploi de borax comme tampon. La présence d'ammonium, de cations alcalinoterreux et de métaux lourds rend cette méthode inemployable.

2. Une deuxième méthode argentométrique pour le dosage de l'anion phosphorique consiste à précipiter le PO_4^{-3} par le nitrate d'argent en excès dans un milieu tamponné à un pH d'environ 7 - 8; on dilue à un volume connu et on filtre, puis on titre l'excès d'argent par le KBr. Ce titrage qui donne des résultats très précis n'est pas gêné par la présence de Mg^{+2} et de Ca^{+2}, mais les cations Al^{+3} et Fe^{+3} provoquent des perturbations.

3. Le mécanisme de réaction du tampon ammonium-argentodiammine comprenant les constituants Ag^+, NH_3 et NH_4^+ est décrit.

SUMMARY

1. In aqueous solutions of phosphoric acid or alcali phosphates, the PO_4^{-3} can be determined by potentiometric titration with silver nitrate:

$$PO_4^{-3} + 3\ Ag^+ \rightarrow \underline{Ag_3PO_4}\downarrow$$

The pH value of the solution is maintained about 9 by using borax-buffer.

2. The determination of phosphate ion is also possible by precipitation of Ag_3PO_4 with an excess of silver nitrate; the pH of the solution is adjusted between 7 and 8 by using a new buffer mixture containing NH_4^+, NH_3 and Ag^+. After diluting the solution up to a known volume and filtering through dry filter paper, the excess of silver is determined by potentiometric titration with potassium bromide. This method gives very good results; it is applicable in the presence of Mg^{+2} and Ca^{+2}. The presence of Fe^{+3} and Al^{+3} hinders the determination of the phosphate ion.

3. The properties of the „ammonium-silverdiamine" buffer system are described. This buffer contains NH_4^+, NH_3 and Ag^+ (the latter in excess with regard to NH_3).

ZUSAMMENFASSUNG

1. In wässerigen Lösungen von Phosphorsäure und Alkaliphosphaten kann das Phosphation potentiometrisch mit $AgNO_3$ titriert werden gemäss der Reaktion

$$PO_4^{-3} + 3\ Ag^+ \rightarrow \underline{Ag_3PO_4}\downarrow$$

Der pH-Wert wird mittels Borax als Puffer auf ca. 9 gehalten. In Gegenwart von Ammoniumionen und Ionen der Erdalkalimetalle und der Schwermetalle ist diese Methode nicht anwendbar.

2. Eine zweite Methode der argentometrischen Phosphatbestimmung besteht darin, dass man in einer auf pH 7-8 gepufferten Lösung durch Silbernitrat im Ueberschuss Ag_3PO_4 ausfällt. Man verdünnt auf bekanntes Volumen, filtriert und titriert den Silberüberschuss mit KBr. Die Gegenwart von Mg^{+2} und Ca^{+2} beeinflusst die Genauigkeit der Titration nicht, dagegen stören Al^{+3} und Fe^{+3}.

3. Der Reaktionsmechanimus des Ammonium-Silberdiammin-Puffers, der aus den Komponenten Ag^+, NH_3 und NH_4^+ hergestellt wird, wird besprochen.

Reçu le 25 Juin 1946

DOSAGE RAPIDE DU CHROME ET DU VANADIUM

par

LUCIEN DUCRET

Ecole de Physique et de Chimie industrielles, Paris (France)

Dans un mémoire précédent[1] nous avons étudié:

— en fonction du pH, les potentiels d'oxydo-réduction du permanganate, du bichromate, des systèmes vanadium pentavalent, sel de vanadyle et fer ferrique/fer ferreux,

— les potentiels de virage d'indicateurs d'oxydo-réduction: de la diphénylamine-sulfonée en particulier,

— la vitesse de certaines réactions.

Les résultats numériques obtenus sont représentés par les courbes de la Figure 1. Ces résultats associés à l'étude des vitesses de réaction nous avaient permis de mettre au point un dosage volumétrique du chrome et du vanadium dont nous rappelons brièvement le principe:

1. Les deux éléments étant à la valence maximum la somme chrome + vanadium est obtenue en réduisant par un excès de fer (II), et en titrant cet excès par le bichromate en présence de diphénylamine sulfonée.

Les courbes de la Fig. 1 montrent:

a. que pour être totale la réduction doit s'opérer en milieu suffisamment acide: 2-3 N (la différence de potentiel entre les systèmes est alors 0.40 v environ).

b. que l'on peut titrer le fer (II) quantitativement par le bichromate sans oxyder le sel de vanadyle.

c. que la diphénylamine sulfonée par son potentiel de virage convient parfaitement pour marquer la fin du titrage, si l'on prend soin d'abaisser le potentiel du système fer(III) /fer (II) par addition d'acide phosphorique qui complexe les ions Fe^{3+}.

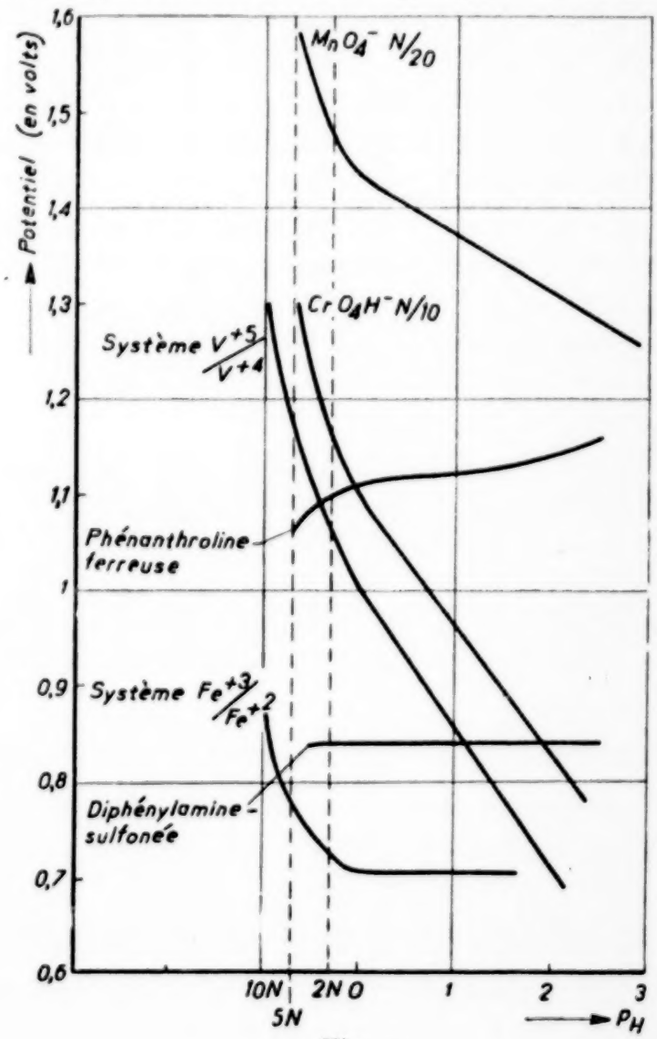


Fig. 1

2. Le dosage du vanadium se fait ensuite dans la même solution par oxydation des ions vanadyle par le permanganate, mais en milieu moins acide (p_H 1.5), et à 50°. On voit qu'à ce p_H l'o-phénanthroline ferreuse peut servir d'indicateur d'oxydo-réduction.

---

[1] L. DUCRET, *Bull. soc. chim. Mém.*, 10 (1943) 334.

Bibliographie p. 139.

PRINCIPE DE LA NOUVELLE MÉTHODE

Dans la nouvelle méthode que nous proposons, nous avons simplifié la détermination de la somme chrome + vanadium en substituant au procédé décrit précédemment un titrage direct par une solution ferreuse à la température ordinaire. La réaction est rapide et quantitative en milieu sulfurique 3 N, et en présence d'ions phosphoriques. La diphénylamine-sulfonée peut servir d'indicateur d'oxydo-réduction. En effet, on pourrait craindre sa destruction par le bichromate, mais cette action est suffisamment lente à la température ordinaire pour permettre, le dosage.

Pour le dosage du vanadium, la méthode classique utilise le titrage direct des sels de vanadyle par le permanganate en milieu acide. Cette méthode est d'un emploi très délicat pour les raisons suivantes:

1. La vitesse de réaction est lente, en particulier en fin de titrage.

2. La coloration verte du sel de chrome présent empêche de saisir avec précision l'apparition de la coloration due à l'excès de permanganate. D'autre part, les courbes de la Figure 1 montrent que le potentiel de virage de l'o-phénanthroline-ferreuse ne permet pas à cet indicateur de marquer la fin du titrage. (Seule, la nitrophénanthroline-ferreuse, très difficile à se procurer, pourrait peut-être indiquer la fin du dosage).

Nous proposons d'oxyder le sel de vanadyle résultant du premier titrage, sans changer l'acidité du milieu, par un excès de permanganate. L'excès d'oxydant facilement visible malgré la présence de sel chromique sera rapidement détruit par l'azide de sodium, et le vanadium pentavalent sera titré directement par la solution ferreuse en présence de diphénylamine-sulfonée comme précédemment. De cette façon le chrome sera déterminé par différence.

Dosages par le fer (II)

Au point équivalent la diphénylamine-sulfonée vire du violet foncé à l'incolore. Il est recommandé d'aller doucement car la décoloration est brutale.

Oxydation des ions vanadyle par le permanganate

A la temperature de 25°, elle peut se faire quantitativement par additions successives d'oxydant jusqu'à coloration rouge persistante. Il faut ensuite détruire rapidement et complètement l'excès d'oxydant sans atteindre le vanadium pentavalent formé. Deux corps, par leur potentiel d'oxydo-réduction nous ont paru susceptibles de jouer ce rôle: l'acide oxalique et l'azide de sodium (potentiel apparent voisin de 1 v 20 à p_H 0). L'acide oxalique ne peut convenir non seulement

Bibliographie p. 139.

parce que son action sur le permanganate est lente à la température de 25°, mais parce que même à cette température il réduit le vanadium pentavalent (VO_2^+), et cela d'autant plus facilement que les concentrations sont plus élevées. Ce phénomène peut être mis en évidence par la diminution du titre des solutions de vanadium pentavalent auxquelles sont ajoutés des ions oxaliques, ou en suivant au cours du temps le potentiel d'une électrode de platine plongée dans une solution d'ions VO_2^+ lorsqu' on y ajoute des oxalates. L'abaissement continu du potentiel prouve qu'il y a réduction.

A la température considérée, l'azide de sodium ne présente pas cet inconvénient, et a l'avantage de réagir rapidement et quantitativement sur l'excès de permanganate. C'est donc ce corps que nous avons choisi. Toutefois nous avons remarqué qu'il détruit la diphénylamine-sulfonée, phénomène qui est fonction de la concentration et de la température. Mais la destruction de l'excès de permanganate ne demande qu'une petite quantité de réactif, et dans le mode opératoire que nous décrivons plus loin la disparition du colorant demanderait au moins vingt minutes, alors que le titrage par la solution ferreuse n'en demande que cinq au maximum.

Remarques

1. Cette méthode repose aussi sur le fait que le système bichromate/sel de chrome est irréversible, c'est-à-dire qu'à 25°, l'oxydation des sels de chrome (Cr^{3+}) en milieu acide, par de faibles concentrations de permanganate est extrêmement lente.
2. Au cours de l'oxydation des ions vanadyle par le permanganate, la coloration violette de la diphénylamine-sulfonée disparaît peu à peu, ce qui permet de voir l'apparition de la teinte rose du permanganate en excès.
3. On voit d'après la remarque précédente qu'il est nécessaire de rajouter de l'indicateur avant d'effectuer le second dosage.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CHROME ET DU VANADIUM PRÉSENTS DANS LA SOLUTION À LA VALENCE MAXIMUM

Nous supposerons que la concentration de chaque élément est comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} N.

Mode opératoire

Réactifs

1. Solution N/10 titrée de sulfate ferreux dans l'acide sulfurique N.
2. Solution de permanganate environ N/10,
3. Acide sulfurique au 1/4 (9 N),

Bibliographie p. 139.

4. Acide phosphorique pur à 85 %.
5. Solution aqueuse à 0.3 % de sel de baryum de la diphénylamine sulfonée,
6. Solution d'azide de sodium à 1 %.

Dosage de la somme chrome + vanadium

Opérer sur 25 ou 30 cc de la solution. Ajouter de l'acide sulfurique au 1/4 (9 N), pour se placer en milieu sulfurique 3N. Ajouter 5 cc d'acide phosphorique, 4 à 5 gouttes de solution de diphénylamine-sulfonée, et titrer immédiatement par la solution ferreuse jusqu'à décoloration en allant lentement à la fin.

Dosage du vanadium

Maintenir la température à 25° environ. Ajouter le permanganate par petites quantités (1 cc) et attendre quelques secondes entre chaque addition. Lorsque la coloration due à la diphénylamine sulfonée a disparu, ajouter le permanganate jusqu'à légère coloration persistante. Attendre 2-3 minutes; si la coloration disparaît, ajouter de nouveau 1 cc d'oxydant. Lorsque la coloration ne disparaît plus au bout de 2-3 minutes, ajouter 2 cc d'azide, agiter et attendre 5 minutes. Ajouter alors 5 cc d'acide phosphorique, 20 cc d'acide sulfurique au 1/4, 3 à 4 gouttes d'indicateur et titrer immédiatement par la solution ferreuse jusqu'à décoloration, en allant lentement à la fin.

La précision obtenue par cette méthode est celle des dosages volumétriques, soit 0.2 % environ.

RÉSUMÉ

On suppose que les deux éléments sont présents dans la solution à la valence maximum. La somme chrome + vanadium est déterminée en titrant directement par une solution ferreuse en milieu sulfurique 2 à 3 N, en présence de diphénylamine – sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction. Le vanadium est dosé dans la même solution après l'avoir ramené à la valence maximum à l'aide du permanganate en léger excès. Après destruction de l'excès d'oxydant par l'azide de sodium, le dosage s'effectue par la solution ferreuse en présence du même indicateur.

SUMMARY

The two elements are supposed to be in solution in their maximum value.
The total chromium + vanadium content is determined by direct titration in 2—3 N sulphuric acid solution with a ferrous solution in the presence of sulphonated diphenyl amine as an oxydo-reduction indicator. Vanadium is titrated in the same solution after bringing it into its highest valence state by means of a slight excess of permanganate. After the destruction of the excess of oxidizing agent with sodium azide, the titration is completed with the ferrous solution in the presence of the same indicator.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird vorausgesetzt, dass die beiden Elemente Chrom und Vanadium mit maximaler Valenz in der Lösung vorhanden sind.
Die Summe Chrom + Vanadium wird durch direkte Titrierung mittels einer Ferrolösung in

Bibliographie p. 139.

2 bis 3 fach normaler Schwefelsäure in Gegenwart von sulfoniertem Diphenylamin als Oxydations-Reduktionsindikator bestimmt. Das Vanadium wird in der gleichen Lösung bestimmt, nachdem es mit Hilfe eines kleinen Permanganatüberschusses auf die maximale Valenz zurückgebracht is. Nach Zerstörung des Oxydationsmittelüberschusses durch Natriumazid wird die Bestimmung mittels Ferrolösung in Gegenwart desselben Indikators ausgeführt.

BIBLIOGRAPHIE

H. WILLARD AND P. YOUNG, *Ind. Eng. Chem.*, 20 (1928) 769, 972; E. ZINTL UND PH. ZAIMIS, *Z. angew. Chem.*, 41 (1928) 543; I. M. KOLTHOFF AND E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 2 (1930) 140; R. LANG UND FR. KURZ, *Z. Anal. Chem.*, 86 (1931) 288; LUNDELL, HOFFMANN, AND BRIGHT, *Chemical Analysis of Iron and Steel.*, New York 1931 p. 294; H. WILLARD AND R. C. GIBSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 3 (1931) 88; H. WILLARD AND P. YOUNG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 48.

Reçu le 25 juin 1946

CONTRIBUTION AU MICRODOSAGE TITRIMÉTRIQUE DE L'IODE ORGANIQUE

par

MELLES A. LACOURT ET A. M. TIMMERMANS

Centre de Microchimie de l'Université libre de Bruxelles (Belgique)

Travail exécuté sous les auspices du F.N.R.S.

Poursuivant notre but qui est celui d'élaborer une microméthode générale de dosage simultané du carbone, de l'hydrogène, des halogènes et du soufre dans les matières organiques, il nous restait à envisager dans ce cycle, le microdosage de l'iode.

Nous rappellerons que dans le procédé préconisé par nous[1], les substances sont brûlées dans un courant d'oxygène et oxydées catalytiquement selon le principe de combustion de DENNSTEDT, mis en pratique à l'échelle microchimique par A. FRIEDRICH[2]. Les éléments singuliers comme les halogènes (chlore, brome et iode) et le soufre sont captés sur toile d'argent chauffée à température déterminée pour chaque élément. L'anhydride carbonique et l'eau sont pesés dans des absorbeurs tarés.

Le dosage des éléments singuliers captés sur toile d'argent se fait par titrage, après mise en solution de leurs sels d'argent par l'eau pour le sulfate, l'ammoniaque pour les halogénures (chlorure et bromure). En vue du titrage, les solutions des trois éléments cités sont traitées de la même façon: on convertit en AgI ces sels d'argent en solution, par précipitation à l'aide d'un excès connu de solution titrée d'iodure de potassium. L'iodure de potassium non consommé dans cette réaction et restant en solution peut être titré iodométriquement, après oxydation par le brome en solution acide selon la méthode de VIEBOCK ET BRECHER[3].

Restait à envisager le cas de l'iode. Cet élément est bien capté quantitativement[4] sur toile d'argent chauffée entre 470° et 500°, mais l'insolubilité de l'iodure d'argent dans l'eau et l'ammoniaque empêche que l'on suive pour cet élément la technique de dosage préconisée pour les autres halogènes.

Pour conserver à notre méthode un caractère d'unité, nous avons cherché à

---

[1] A. LACOURT ET CH. T. CHANG, *Bull. soc. chim. Belg.*, 50 (1941) 135.

[2] A. FRIEDRICH, *La pratique de la microanalyse organique quantitative*, Paris 1939, p. 25.

[3] A. LACOURT ET CH. T. CHANG, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 50 (1941) 120; *Pharm. Monatsh.*, 10 (1929) 59, 191; *Z. anal. Chem.*, 91 (1933) 359.

[4] Le contrôle peut se faire à l'extrémité du tube à combustion; aussi par pesée de l'augmentation de poids de la toile après combustion d'un poids donné de substance organique iodée.

faire passer l'iode en solution sous sa forme réduite, accessible directement à l'oxydation et au titrage selon VIEBOCK ET BRECHER.

De nombreuses conditions de réduction ont été essayées: par le zinc en milieu sulfurique dilué, avec ou sans activation; par l'hydroxylamine en milieux aqueux, à chaud, à froid, en milieu alcoolique; par le sodium en milieu alcoolique. Tous ces essais conduisent à des résultats grossièrement déficitaires.

C'est la réduction de l'iodure d'argent par le formol concentré en solution alcaline qui conduit à des résultats utilisables microchimiquement.

Le principe est donc le suivant: faire passer l'iode en solution sous forme d'acide iodhydrique, oxyder ce dernier en présence d'acétate de sodium acétique par le brome et titrer l'acide iodique formé par iodométrie.

Ces prémisses ne sont valables que si le formol réducteur n'apporte aucune perturbation au dosage. Il faut notamment que l'oxydation de l'acide iodhydrique par le brome permette de réaliser celle du formol dans les mêmes conditions, de telle sorte qu'au moment du titrage final il n'y ait plus de consommation parasite de thiosulfate.

En solution aqueuse, froide ou chaude, même après 24 heures de contact, le formol ne s'oxyde qu'incomplètement. Les meilleurs résultats à chaud correspondent à une transformation de 80 à 90 % du formol mis en oeuvre.

L'oxydation du formol n'est possible quantitativement par le brome qu'en milieu acétique tamponné, c'est-à-dire précisément dans le milieu employé pour oxyder HI. Dans ce milieu le formol se transforme intégralement en 3 heures en CO_2 et H_2O qui ne nuisent pas dans le titrage iodométrique final.

La quantité de formol concentré employée dans la réduction est relativement grande et implique pour la destruction de la partie non consommée l'emploi ultérieur de quantités d'eau de brome telles qu'elles puissent être la cause d'apport d'impuretés perturbatrices (bromates) du dosage et de la détermination de la valeur à blanc.

C'est pourquoi nous préconisons d'éliminer la majeure partie du formol *avant oxydation*. D'après v. EULER ET LÖVGREN[5] le chauffage à 50° est déjà favorable à la transformation du formol en formiate de sodium et alcool méthylique et l'argent catalyse cette transformation. O. LOEW a aussi observé que dans ces conditions, le formol donne du formose qui ultérieurement se transforme en produits colorés en jaune, rendant l'observation du terme du titrage difficile[6]. Des expériences d'oxydation et de titrage iodométrique préliminaires ont été réalisées sur des solutions titrées de KI, additionnées ou non de formol ou d'acide formique. Elles ont démontré que lorsque suffisamment de brome a été ajouté et que le temps de réaction a été suffisant, le résultat est le même dans tous les cas.

Des expériences parallèles ont été faites en évaporant le formol avant d'oxyder

---

[5] H. VAN EULER ET I. LÖVGREN, *Z. anorg. Chem.*, 147 (1925) 124.

[6] O. LOEW, *Ber.*, 20 (1887) 144. Nous avons observé que le jaunissement à chaud est moins fréquent lorsque l'on filtre le formol et que l'on procède à l'évaporation en milieu dilué.

par le brome, les résultats ont été dans ces cas plus précis[7]. En adoptant ces conditions, le titrage de l'iode a été réalisé sur des solutions de KI titrées de référence jusqu'à 143 gammas. On utilisait des solutions titrantes 0.02 N et des burettes graduées en 0.01 ml sans jamais prélever moins que 2.500 ml. La moyenne des erreurs a été de — 4.4 %. La même technique appliquée au dosage de l'iode dans l'acide iodobenzoïque a donné des résultats approchés à — 4,4 % près, mais avec une reproductibilité assez peu satisfaisante. Le microdosage simultané du carbone, de l'hydrogène de l'iode, a ensuite été expérimenté avec satisfaction.

De même que pour les autres halogènes, nous avons voulu voir quelle quantité limite d'iode ce procédé titrimétrique était capable de doser. C'est ce que nous avons appelé la recherche de la sensibilité, entendant par là, la sensibilité absolue, c'est à-dire la quantité minimum absolue d'iode titrable à la limite.

Sur des solutions minérales titrées connues dont on a prélevé des volumes toujours supérieurs à 2.500 ml à l'aide d'instruments gradués en 0.01 ml et que l'on a titrées par notre procédé à l'aide de solutions de plus en plus diluées, la limite inférieure a été fixée expérimentalement à 143 gammas avec une approximation d'environ — 7 %.

Il est nécessaire dans beaucoup de cas d'avoir le moyen d'atteindre des quantités d'iode plus petites, parce que cet élément peut avoir son importance à l'état de trace soit comme catalyseur, soit comme perturbateur. Nos efforts se sont portés à cet effet dans deux directions différentes.

W. GEILMANN ET H. BARTLINGCK[8] ont décrit une méthode amplificatrice de titrage de l'iode accompagnée d'extraction. Elle est pratiquée par les auteurs sur des solutions salines avec beaucoup de succès. Le procédé consiste à oxyder l'iodure initial en IO_3H, à libérer 6 iode correspondants par addition d'iodure de potassium (*très pur*) et à l'extraire par le tétrachlorure de carbone. L'iode extrait est réduit par le bisulfite de sodium et passe dans la solution aqueuse. Celui-ci est oxydé à nouveau et l'acide iodique formé peut à nouveau libérer une quantité d'iode qui est 36 fois supérieure à la quantité initiale.

Le procédé réussit bien sur des solutions minérales, mais en présence d'acide acétique et d'acétate de sodium (P.A.) on n'obtient aucune reproductibilité et les résultats sont toujours trop faibles.

La seconde tentative faite pour atteindre de très petites quantités d'iode a été plus réussie. Elle visait à améliorer les conditions d'appréciation de très petits volumes liquides: de l'ordre de quelques μl. On sait en effet que ce qui rend cette appréciation très imprécise, c'est la différence entre le volume intérieur du contenant (calibré avec une très grande précision) et le volume liquide émis. Dans les capillaires, BENEDETTI-PICHLER a montré que cette erreur due au drainage du film liquide peut être de l'ordre de 10 à 24 % du volume prélevé[9].

---

[7] L'évaporation sous pression réduite est plus rapide et offre moins de danger de jaunissement et de polymérisation. On pourrait aussi essayer de travailler avec beaucoup moins de formol concentré.

[8] W. GEILMANN ET H. BARTINGCK, *Mikrochemie*, 30 (1942) 217.

[9] A. G. LOSCALZO ET BENEDETTI - PICHLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 187.

L'iodométrie peut être un moyen de déterminer le volume émis avec une certaine précision, il pourrait par conséquent servir à calibrer des instruments capillaires, destinés à mesurer des μl.

Pour vérifer le parti que l'on peut tirer de ce procédé, nous avons transformé des capillaires de thermomètre en burettes capillaires horizontales que nous avons calibrées à l'aide des solutions mêmes à utiliser dans nos titrages iodométriques et de titre parfaitement connu. Ce dispositif nous a permis de titrer 0.21 gammas d'iode à $\pm$ 0.02 % près, soit à $\pm$ 0.00042 gamma près pour une solution initiale 0.01 N en iode, contenue dans 50 μl[10].

En dehors du fait que ce procédé rend accessible à l'expérimentation précise des quantités vraiment microchimiques d'iode, il y a celui de permettre le titrage d'aussi petites quantités avec des solutions moins diluées, ce qui donne au virage plus de netteté.

Des circonstances indépendantes de notre volonté ont interrompu momentanément la poursuite de cette recherche de la limite de sensibilité du titrage de l'iode et son application au microdosage de l'iode organique. Nous serons bientôt en mesure de la reprendre et de revoir à la lumière de ces dernières données les sensibilités précédemment étudiées des titrages iodométriques du chlore, brome et soufre[3].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. RÉSULTATS DU MICRODOSAGE DE L'IODE PRATIQUÉ SUR UNE SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM (0.00604 mol/l)

Il est prélevé chaque fois à la microburette ($\pm$ 0,001 ml) 2,500 ml[11] de solution titrée d'iodure de potassium. On y ajoute une quantité pesée d'hydroxyde de sodium ou de potassium solide, porté à l'ébullition. Après refroidissement, on ajoute 0.2 ml de solution filtrée de formol concentré et laisse réagir pendant 24 ou 48 heures en chambre noire. Après dilution[12] avec 10 ou 20 ml d'eau, le formol est évaporé. La solution est neutralisée à l'aide de SO_4H_2 à 10 % en présence de phénol-

---

[10] *L'usine à gaz de Bruxelles* nous a fourni l'eau distillée devant servir à préparer l'eau bidistillée indispensable à ces travaux. Les détails de ce calibrage paraîtront incessamment dans le *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* (1946).

[11] Il est rappelé que l'on ne peut prélever avec précision des volumes inférieurs à 2.500 ml à l'acide d'instruments gradués en 0.01 ml.

[12] Le formol contenu dans 0.2 ml de solution concentrée est de l'ordre de 60 à 80 mg, et suffisant pour réduire 254 mg d'iode. L'iode à réduire étant le 100e ou le 50e de cette quantité, la presque totalité du formol est par la suite à oxyder par le brome. 25 ml d'eau de brome fraîche et concentrée renferment de quoi oxyder 75 mg de formol. Ceci explique la nécessité de l'évaporer. Cette évaporation se fait en solution *diluée*, pour réaliser des conditions moins favorables à la polymérisation du formol.

phtaléine. On rend ensuite alcalin à l'aide d'une goutte de NaOH à 10 %, filtre, lave le filtre et porte à 50 ml dans un matras jaugé. Une partie aliquote (10 ml) est oxydée par 25 ml d'eau de brome fraîche (à l'obscurité et à froid pendant un temps variable) après avoir ajouté l'acétate de sodium solide et l'acide acétique glacial nécessaire (voir au tableau les quantités employées dans chaque cas).

Après oxydation, l'excès de brome est détruit par quelques gouttes d'acide formique et le titrage se fait iodométriquement selon VIEBOCK ET BRECHER. Chaque titrage est fait sur un 1/5e de la solution initialement prélevée, c'est-à-dire sur la quantité de KI correspondant à 0.5 ml de la solution initiale. Les résultats ainsi que les conditions opératoires sont consignés dans le tableau suivant.

TITRE DE KI: 0,0604 mol/litre; BLANCS: 0,033 ml, 0,035 ml $S_2O_3Na_2 \pm 0{,}02$

NaOH ou KOH (g)	Formol (ml)	Durée de réduction (heures)	Volume de sol. prélev. (ml)	Acétate de sodium (g)	Acide acétique + 10 % CH_3COONa (ml)	Durée d'oxydation (heures)	Molarité trouvée	Poids de KI trouvé (mg)	Erreurs absolue (gammas)	Erreurs relat. (%)
2 NaOH	0.2	48	20	6	3	22	0.00615	1.561	+ 33	+ 2.16
1	0.2	48	10	6	3	22	0.00585	1.486	— 42	— 2.75
2	0.1	48	20	3	5	22	0.00573	1.454	— 74	— 4.84
2	0.1	48	20	6	5	22	0.00575	1.460	— 68	— 4.45
0.5 KOH	0.1	48	10	3	5	22	0.00542	1.377	— 151	— 9.88
0.5	0.1	48	10	3	5	1/2	0.00534	1.357	— 171	— 11.19
1	0.2	48	3	3	5	22	0.00543	1.505	— 23	— 1.50
1	0.2	48	3	3	5	1/2	0.00587	1.490	— 38	— 2.48
2	0.2	48	20	3	5	22	0.00574	1.458	— 70	— 4.58
1NaOH	0.2	24	10	3	5	22	0.00542	1.502	— 26	— 1.70
2	0.2	24	20	3	5	11/2	0.00600	1.523	— 5	— 0.327

II. LA CAPTATION DE L'IODE SUR TOILE D'ARGENT ET SON TITRAGE

Combustion catalytique de produits organiques iodés

L'acide iodobenzoïque choisi comme référence, pesé à la microbalance (à ± 0.001 mg près) dans une micronacelle est brûlé dans un courant d'oxygène dans l'appareil analytique (tube de quartz) précédemment décrit. La toile d'argent destinée à capter l'iode est maintenue dans un four entre 470° et 500°. Comme on ne se préoccupe pas dans les essais actuels de doser le carbone ni l'hydrogène, on n'adapte pas les absorbeurs à l'extrémité du tube analytique et celle-ci reste donc libre, mais on peut contrôler que tout l'iode est bien capté dans ces conditions opératoires. La combustion est toutefois menée prudemment comme s'il s'agissait de doser tous les éléments. Après combustion, la toile *froide* est extraite de l'appareil, l'iode est mis en solution en la chauffant pendant 1 ou 2 heures au bain-marie bouillant dans un tube contenant 2 g de soude dans 6 ml d'eau bidistillée. Après refroidissement on ajoute 0.2 ml de formol concentré, laisse réagir à l'obscurité

du soir au matin. On transvase dans un matras jaugé (100 ml ou 50 ml) en filtrant, lave à fond et amène au trait.

Une partie aliquote est transvasée dans un bécher et amenée à environ 20 ml, le formol en est évaporé, le milieu restant alcalin et le volume voisin de 20 ml. Après neutralisation à l'acide sulfurique à 10 % en présence de phénolphtaléine et alcalinisation par une goutte de soude à 10 %, cette solution est ensuite soumise à l'oxydation par le brome en présence d'acétate et d'acide acétique. L'oxydation doit durer un minimum de 3 heures. A partir de ce moment la technique se confond avec celle décrite antérieurement pour le titrage des autres halogènes[3].

Les résultats de ce dosage de l'iode dans l'acide iodobenzoïque sont donnés ci-dessous et sont obtenus avec une approximation de — 4.4 %.

MICRODOSAGE DE L'IODE DANS L'ACIDE IODOBENZOÏQUE PAR TITRAGE
(% d'Iode théorique: 51.19%)

Acide pesé (mg) (± 0.001)	Iode théorique (mg)	Iode trouvé (mg)	Iode trouvé (%)	Erreur absolue (mg)	Erreur relative (%)	Blancs en ml $S_2O_3Na_2$ V 0.02 N
4.743	2.429	2.266	47.78	— 0.163	— 6.7	0.035 ml
5.422	2.777	2.601	47.97	— 0.176	— 6.4	0.035
—	—	2.614	48.22	— 0.163	— 5.8	0.035
5.060	2.601	2.438	48.18	— 0.163	— 6.3	0.030
5.269	2.698	2.599	49.33	— 0.099	— 3.6	0.030
5.242	2.684	2.596	49.52	— 0.088	— 3.3	0.015
—	—	2.580	49.22	— 0.104	— 3.9	0.015
7.896	4.044	3.824	48.43	— 0.220	— 5.4	0.012
8.010	4.102	4.193	52.35	— 0.091	+ 2.2	0.012
7.760	3.970	3.880	50.00	— 0.090	— 2.3	0.000
8.550	4.378	4.244	49.64	— 0.134	— 3.1	0.000
11.900	6.027	5.942	49.93	— 0.085	— 4.8	0.015
6.350	3.252	3.185	50.16	— 0.067	— 3.9	0.000

III. MICRODOSAGE SIMULTANÉ DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE ET DE L'IODE

ACIDE IODOBENZOÏQUE
(Théorie: Carbone: 33.88 %; Hydrogène: 2.03 %; Iode: 51.19 %)

Substance pesée (mg) (± 0,001)	Durée de l'analyse	Température des toiles d'argent	Carbone trouvé (%)	Hydrogène trouvé (%)	Iode trouvé (%)	Erreur relative sur l'iode (%)
7.760	35′	480°	33.92	2.34	50.00	— 2.32
8.010	35′	475°	33.78	2.08	52.35	+ 2.28
8.550	40′	475° 490°	33.97	2.17	49.64	— 3.06

IODOCAMPHRE

(Théorie: Carbone: 43.16 %; Hydrogène: 5.43 %; Iode: 45.65 %)

Substance pesée (mg) (± 0.001)	Durée de l'analyse	Température des toiles d'argent	Carbone trouvé (%)	Hydrogène trouvé (%)	Iode trouvé (%)	Erreur relative sur l'iode (%)
5.012	45′	490°	43.01	5.75	45.42	— 0.490
5.038	45′	485°	43.30	5.76	44.44	— 2.65
5.033	50′	490°	43.20	5.36	45.64	— 0

La technique et l'appareil employés pour réaliser ce microdosage ont été décrits (1. *loc. cit*).

Les résultats pour les trois éléments sont très satisfaisants. Il faut faire remarquer que le résultat pour l'iode consigné ici est une moyenne résultant de quatre titrages au moins, moyenne calculée sur des résultats concordant à moins de 0.01 ml de $S_2O_3Na_2$ 0.02 N près.

Le fait de pouvoir effectuer ainsi sur le produit d'une seule combustion plusieurs titrages d'iode constitue un avantage et une sécurité de contrôle que l'on peut s'octroyer grâce au facteur d'amplification 6 qui joue toujours dans ce dosage iodométrique de l'acide iodique. On peut calculer que cette technique permettrait de titrer avec le même degré de précision 0.500 mg d'iode à la limite, si l'on s'en tient aux instruments utilisés jusqu'ici et à des solutions 0.01 N de thiosulfate.

Nous avons déterminé expérimentalement la limite inférieure de titrage de l'iode par notre procédé. Les résultats de ces expériences seront données plus loin.

IV. SENSIBILITÉ EXPÉRIMENTALE DU MICROTITRAGE DE L'IODE SELON NOTRE TECHNIQUE

Cette sensibilité a donc été déterminée par titrage de solutions initiales connues de KI que l'on dilue progressivement et que l'on titre à l'aide de thiosulfate de plus en plus dilué. La concentration du thiosulfate doit être mise en harmonie avec celle du KI à titrer de façon à consommer toujours au moins 2.500 ml de ce thiosulfate. La limite de sensibilité est vite atteinte de cette façon, parce que le virage de l'empois devient si lent qu'il reprend de la couleur pendant que l'on cherche à le décolorer. Un blanc doit être fait dans chaque cas.

Des essais faits en vue d'obtenir les dilutions d'iode en des volumes plus réduits n'ont pas donné de meilleurs résultats de titrage. Ceci tient en partie au fait que le prélèvement se fait avec des instruments gradués en 0.01 ml et qui ne permettent pas de faire avec précision des mesures inférieures à 2.500 ml et que les pesées à la microbalance doivent porter sur un minimum de 5 mg.

Le titrage en question n'est vraiment plus à préconiser au delà de 0.357 mg

Quantité théorique d'Iode dans le titrage (mg)	Iode trouvé par titrage (mg)	Volume prelevé (ml)	Erreur absolue (γ)	Erreur relative (%)
1.916	1.848	20		
	1.851			
	1.824			
	1.818			
	moyenne: 1.835		— 81	— 4.23
0.766	0.739	20	— 27	— 3.57
	0.740	20	— 26	— 3.39
	0.729	20	— 36	— 4.80
	0.727	20	— 39	— 5.11
0.383	0.357	20	— 26	— 6.78
	0.351	20	— 32	— 8.35
0.153	0.133	20	— 20	— 13.00
	0.134	20	— 19	— 12.40
	0.143	20	— 10	— 6.50
	0.143	20	— 11	— 7.10
0.038	0.029	25	— 9	— 23.60

d'iode total à titrer. Il est évident que dans bien des cas il est nécessaire d'atteindre des quantités d'iode plus petites.

C'est pourquoi nous avons orienté nos efforts dans deux nouvelles directions: d'une part nous avons échoué dans l'application du titrage accompagné d'extraction selon GEILMANN.

D'autre part, comme nous l'avons annoncé plus haut une revision du calibrage des instruments capillaires donne plus de garantie aux prélèvements de petits volumes de solution et fait prévoir qu'il permettra d'étendre ce procédé de titrage de l'iode organique à de très petites quantités et peut-être d'en améliorer la précision. C'est ce dont nous nous préoccuperons lorsque cette recherche sera reprise[13].

Ce travail a été poursuivi pendant l'occupation, grâce à l'appui financier d'un groupe d'Industries belges, du Fonds National de la Recherche Scientifique, grâce aussi à l'hospitalité offerte à nos laboratoires par le Collège des Bourgmestre et Echevins de la Ville de Bruxelles. Nous exprimons à tous ceux qui nous ont aidé à poursuivre ces recherches dans des moments aussi difficiles, notre profonde gratitude.

RÉSUMÉ

Le microdosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'iode dans les substances organiques est parfaitement réalisable sur une seule prise de 5 mg. Les deux premiers éléments sont dosés par gravimétrie, l'iode étant titré. Une nouvelle technique de calibrage des instruments destinés à la titrimétrie, permet d'espérer pouvoir rendre accessible par titrage des quantités d'iode inférieures au gamma et d'améliorer la précision de son dosage.

[13] Pour les détails de ce calibrage, consulter le *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* 1946.

SUMMARY

Simultaneous microdetermination of carbon, hydrogen and iodine in organic substances is practically possible on a five milligramme sample. The two first mentioned elements are gravimetrically determined; iodine being titrated. The available results are quite good.

New calibration technique of capillary instruments enables precise titration of very small quantities of iodine. It will help to improve precision of this determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Die gleichzeitige Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod in organischen Substanzen ist vollkommen durchführbar auf eine einzige Probe von 5 mg. Die beiden ersten Elemente werden gravimetrisch bestimmt, während Jod titriert wird. Eine neue Technik zur Kalibrierung der für die Titrimetrie angewandten Instrumente lässt erhoffen, dass es uns möglich sein wird, kleinere Jodmengen als 1 Gamma zu ermitteln und die Präzision der Bestimmung zu verbessern.

Reçu le 4 juillet 1946

RÉDUCTION ET DOSAGE DES ARSÉNIATES EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS, EN PARTICULIER LE RHÉNIUM

par

SUZANNE TRIBALAT

Laboratoires de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris et de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles, Paris (France)

La réduction quantitative des arséniates en arsénites par les réducteurs usuels ne peut être effectuée correctement par suite de la lenteur de la réaction:

$$AsO_4H_3 + 2e + 2H^+ \rightleftarrows As(OH)_3 + H_2O.$$

FLEURY[1] réduit la solution à titrer par un excès d'iodure de potassium en milieu très chlorhydrique. L'iode libéré est titré avec le thiosulfate. La réduction de l'acide arsénique n'est quantitative que si l'acidité est élevée. Dans ces conditions, l'iodure devenu très réducteur, s'oxyde à l'air en donnant lieu à une formation d'iode supplémentaire.

GROS[2] utilise le bisulfite en milieu sulfurique. L'excès d'anhydride sulfureux est chassé par ébullition et l'acide arsénieux titré par l'iode en milieu saturé de bicarbonate de sodium. D'après l'auteur, une légère variation d'acidité dans l'un ou l'autre sens ralentit la réduction de l'arséniate qui peut n'être plus quantitative.

Un autre inconvénient réside dans l'obligation d'effectuer un dosage témoin sur la solution de bisulfite utilisée. Celle-ci, après élimination de l'anhydride sulfureux par ébullition, consomme un certain volume de solution d'iode proportionnel à la quantité de bisulfite mis en oeuvre.

J'ai constaté que l'iodure catalyse cette réduction de l'arséniate par le bisulfite. Mais il est en effet difficile de chasser complètement l'excès de réducteur par ébullition. J'ai essayé d'en oxyder les dernières traces par l'iode en milieu acide, mais l'oxydation trop lente ne s'est pas révélée praticable.

Ces procédés n'étant pas très satisfaisants, j'ai tenté d'utiliser le chlorure stanneux pour réduire l'arsenic pentavalent. La réduction ne doit pas être effectuée en milieu acide chlorhydrique; elle pourrait alors conduire à l'arsenic métallique et peut-être à des traces d'hydrogène arsénié dont j'ai remarqué l'odeur. En vue d'obtenir uniquement l'acide arsénieux les essais ont été faits en milieu sulfurique 3 à 4 N.

En présence de trois fois la quantité théorique de chlorure stanneux, 10 % seulement de l'arséniate sont réduits après un chauffage de dix minutes au bain-

marie, 30 pour 100 après quarante-cinq minutes. Dans ces conditions la réduction par le chlorure stanneux est beaucoup trop lente pour être pratiquée au cours d'un dosage.

J'ai cherché un système catalyseur capable d'accélérer la réaction. Ce système devra rapidement oxyder Sn(II) et réduire AsO_4H_3. Il sera donc choisi tel que son potentiel normal soit compris entre ceux des systèmes Sn^{++}/Sn^{+4}, 0.40 volt en milieu sulfurique aux environs de p_H 0, et AsO_2H AsO_4H_3. Ce dernier, très difficile à atteindre en milieu acide, m'a semblé voisin de 0.65 volt.

Les propriétés catalytiques du rhénium sont signalées par N. S. POLUEKTOV[3] qui les utilise à la recherche de cet élément. J'ai moi-même observé que l'addition d'une faible quantité de perrhénate pouvait provoquer avec le temps la réduction quantitative de l'acide perchlorique par le chlorure stanneux[4]. L'arséniate étant plus facile à réduire que l'acide perchlorique, il est permis de s'attendre à une action plus rapide du catalyseur.

J'ai comparé aux propriétés catalytiques du perrhénate celles du molybdate et de l'iodure dont les potentiels normaux répondent à la condition indiquée plus haut. L'action de l'air sur Sn(II) étant négligeable par rapport à celle de l'arséniate, j'ai fait les essais qualitatifs suivants à l'air; à des prises de 10 ml de solution d'arséniate environ N/10,SO_4H_2 3 à 4 N, est ajouté 0.5 ml de solution limpide de chlorure stanneux environ N/5, HCl N/2, en présence de 10^{-6} molécule g des catalyseurs suivants:

perrhénate de potassium (I)
molybdate d'ammonium (II)
iodure de potassium (III).

Aucun catalyseur n'est ajouté à l'essai témoin (IV) qui contient simplement de l'arséniate et du chlorure stanneux. La précipitation visible d'hydroxyde stannique a lieu après:

1 Heure pour l'essai (I)
1 Heure 40 pour l'essai (II)
2 Heures 40 pour l'essai (III)
2 Heures 40 pour l'essai (IV).

D'après ces résultats le rhénium est le meilleur catalyseur; l'iodure à cette concentration a un effet nul.

Remarque

En appliquant le mode opératoire indiqué à la fin de ce travail, les pourcentages d'arséniate réduit sont les suivants:

100 pour 100-catalyseur: 0.1 ml de solution 10^{-2} M de perrhénate
60 pour 100-catalyseur: 0.1 ml de solution 10^{-2} M de molybdate.
15 pour 100-catalyseur: 0.1 ml de solution 10^{-2} M d'iodure.

Ces résultats confirment les remarques qualitatives précédentes.

ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA RÉDUCTION EN MILIEU SULFURIQUE 3 A 4 N

1. Cette réduction est effectuée à l'abri de l'air par une quantité connue de chlorure stanneux titré dont l'excès est dosé en retour par l'iode.

En présence de 0.1 ml de solution 10^{-2} M de perrhénate de potassium, et de trois fois la quantité théorique de Sn (II), après un chauffage de dix minutes au bain -marie en flacon plein et bouché, la réduction de l'arséniate est quantitative. Mais il est peu pratique de conserver une solution titrée de chlorure stanneux et d'opérer la réduction à chaud à l'abri de l'air.

2. J'ai donc cherché à doser non l'étain stanneux restant, mais l'arsenic trivalent formé. L'arséniate en présence de la même quantité de perrhénate que précédemment, est réduit à l'air par du chlorure stanneux non titré. L'excès de Sn(II) est ensuite oxydé par une solution d'iode. Cette oxydation ayant lieu en milieu acide, l'arsenic demeure à l'état trivalent. On le dose par de l'iode titré à p_H 8.3.

Les résultats trouvés sont toujours trop faibles; la réduction de As (V) par Sn (II) étant quantitative d'après les résultats du paragraphe 1, seule est à retenir l'hypothèse d'une oxydation incomplète de As (III) par l'iode.

Les difficultés de ce dosage se sont révélées liées à la présence de l'hydroxyde stannique provenant de l'oxydation de Sn (II). Il ne m'a pas été possible en effet d'oxyder quantitativement par l'iode une solution connue d'acide arsénieux en présence d'hydroxyde stannique, probablement à cause de phénomènes d'adsorption. Cet hydroxyde stannique a donc été complexé par l'addition d'une quantité importante d'acide tartrique: l'iode oxyde alors quantitativement l'acide arsénieux.

La présence d'acide tartrique dès le début du dosage offre l'avantage suivant: elle stabilise la valence (V) du rhénium et le complexe formé possède la propriété de s'oxyder facilement[5]. La vitesse de la réaction intermédiaire de catalyse: $AsO_4H_3 + Re\ (V) \rightleftharpoons AsO2H + Re\ (VII)$ est augmentée.

DOSAGE

Principe

En présence d'acide tartrique et du catalyseur l'arséniate à titrer est réduit par du chlorure stanneux en excès en milieu acide sulfurique 3 à 4 N. L'excès de réducteur est ensuite oxydé par de l'iode jusqu'à virage de l'empois d'amidon. Le p_H étant toujours voisin de 0, l'arsenic demeure à la valence (III). Après neutralisation et dilution, on l'oxyde à p_H 8.3 par l'iode titré.

Réactifs

Solution de chlorure stanneux environ N/5 dans l'acide chlorhydrique N/2.
— acide sulfurique 18 N (dilué de moitié).
— hydroxyde de sodium 6 N.
— solution d'empois d'amidon.
— solution d'iode titré N/10.

— catalyseur: solution de perrhénate alcalin ou d'acide perrhénique 10^{-2} M.

Mode opératoire pour une solution d'arsenic (V) environ N/10.

Introduire dans un Erlenmeyer de 1000 ml, 25 ml de solution à doser, 7 à 8 ml de SO_4H_2 18 N, 0.1 ml de solution de perrhénate (a), ou 0.5 gramme environ d'iodure de potassium (b), 15 grammes d'acide tartrique, 10 ml de solution stanneuse, ce qui correspond à deux fois la quantité nécessaire.

Maintenir 10 à 15 minutes à douce ébullition. Refroidir. Diluer de son volume d'eau. Ajouter de l'empois d'amidon. Faire couler la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. Neutraliser par la soude 6N jusqu'à virage d'une parcelle de papier de tournesol placée dans la solution. Il faut une soixantaine de centimètres cubes environ. Etendre à 350—400 ml. Saturer la solution de bicarbonate de sodium et effectuer le dosage par l'iode titré.

La fin du dosage est accélérée si on opère à 30—35°. Les résultats obtenus sont exacts à 0.2 % près.

a. On ne peut diminuer la quantité de rhénium employé: une concentration dix fois plus faible en rhénium conduit à un rendement de 70 % seulement pour la réduction.

b. L'iodure ne s'était pas révélé un catalyseur assez énergique à petites doses (voir plus haut), mais à raison de 0.1 à 0.5 gramme il permet la réduction quantitative de As (V).

Le molybdate ne peut être utilisé de la même facon à concentration élevée: les composés de molybdène qui prennent naissance sous l'action de Sn (II) ne s'oxydent pas par l'iode en milieu acide dans les conditions du dosage. En milieu alcalin, leur oxydation par l'iode serait ensuite à craindre, ce qui fausserait les résultats.

RÉSUMÉ

La réduction des arséniates en arsénites est généralement lente, mais se trouve accélérée par la présence de catalyseurs: l'utilisation de perrhénate ou d'iodure alcalin permet une réduction quantitative par le chlorure stanneux. Un dosage utilisant ce dernier réducteur a été mis au point.

SUMMARY

The reduction of arsenates to arsenites is normally slow, but is accelerated in the presence of catalysts: the use of alkali perrhenate or iodide permits a quantitative reduction by stannous chloride. A method of determination using the latter reducing agent has been developed.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass die im allgemeinen langsam verlaufende Reduktion von Arsenaten und Arseniten durch die Anwesenheit von Katalysatoren beschleunigt wird: die Benutzung von Perrhenat oder von alkalischem Jod ermöglicht quantitative Reduktion mittels Zinnchlorürs. Eine Bestimmung unter Benutzung letztgenannten Reduktionsmittels wurde ausgearbeitet.

BIBLIOGRAPHIE

1 FLEURY, *Thèse, Paris*, 1920.
2 D. GROS, *Bull. Soc. chim.*, 8 (1941) 521.
3 N. S. POLUEKTOV, *J. Priklad. Khim.*, (*Jour. Chim. Appli. U.R.S.S.*).
J. Priklad. Khim., 9 (1936) 2312.
J. Priklad. Khim., 11 (1938) 534.
J. Priklad. Khim., 15 (1941) 695.
4 S. TRIBALAT, *Compt. rend.*, 222 (1946) 1388.
5 S. TRIBALAT, *Compt. rend., Erratum*, 223 (1946) 177.

Reçu le 9 Septembre 1946

A HYPOTHESIS OF EQUILIBRIUM BETWEEN THE PROTEINS OF HUMAN BLOOD PLASMA AND SERUM; AND SOME CONSEQUENCES OF THIS HYPOTHESIS

by

JOHN HARKNESS, B. Sc., M. B., Ch. B.,
Biochemical Dept., The Royal Infirmary, Sunderland (England)

and

R. B. WHITTINGTON, M. Sc.,
The University, Manchester (England)

CONTENTS

Page

Introduction 153
Methods 154
List of Principal Symbols Used 154

PART I — SERUM

1. The Principal Problem 155
2. Equilibrium Hypothesis 156
3. First Approximation to "a" 157
4. Further Consideration of the Apparent "Equilibrium" Equation 158
5. Values of K for Equal Roots in R 158
6. Closer Approximation to "a" 159
7. General Case, $r_1 \neq r_2$ 159
8. Effect of the Assumptions that $r_1 = r_2$ and γ = constant 161
9. Estimation of the Weight of the Hypothetical Combined Molecule 162
10. Reference to Ultracentrifugal Studies 163
11. Discussion 163
Summary, Résumé, Zusammenfassung 174, 175

PART II — PLASMA

1. Equilibrium Hypothesis 164
2. Further Consideration of the Apparent "Equilibrium" Equation. 165
3. Values of a and β 167
4. Experimental Results in S and R 168
5. Relation between K and the Equilibrium Constant 169
6. Estimation of the Weight of the Hypothetical Plasma-Protein Molecule 171
7. Changes in K in Relation to the Clinical Condition 172
8. Discussion 173
Summary, Résumé, Zusammenfassung 174, 175, 176

INTRODUCTION

As part of a study in the influence of the proteins on certain physical properties

References p. 176.

of human blood plasma and serum, the Authors here present their results for the fractionation of 212 normal and pathological plasmas and sera, together with certain tentative hypotheses.

In this paper we deal only with the whole-fractions of protein. We have many results for the sub-fractions of Globulin, but analysis of these is beyond our present scope.

Responsibility for this joint paper is broadly divided as follows; fractionation, J.H.; mathematical analysis, R.B.W.

METHODS

Precipitation, Filtration, Nitrogen Estimation

Serum was prepared by centrifuging blood which had been allowed to clot, precautions being taken to prevent evaporation.

Plasma was prepared by centrifuging blood in which clotting had been prevented by the Potassium and Ammonium Oxalate mixture of HELLER and PAUL[1]. (This has the same composition as WINTROBE's mixture[2].)

The whole-Albumin and whole-Globulin fractions of the serum were separated by the sodium sulphate method of HOWE[3], the filtrations being carried out with the precautions recommended by ROBINSON *et al*[4].

The fibrinogen was estimated as the fibrin clot formed on recalcification of the plasma. The small amount of nitrogen present in the anticoagulant was removed by repeated washing of the clot in distilled water; the use of Potassium Oxalate alone as the anticoagulant introduces gross errors due to the change in the volume of the red blood corpuscles.

Digestion with the 1 : 3 phosphoric : sulphuric acids mixture of WONG[5] (with potassium persulphate as catalyst) was followed by the distillation of the ammonia in the micro-KJELDAHL apparatus of MARKHAM[6], the liberated ammonia being received into N/100 HCl.

In the back-titration with N/100 $Ba(OH)_2$ from a micro-burette, the p-nitrophenol-methyl red indicator of PETERS and VAN SLYKE[7] was used. The reagents were standardised daily.

For the estimation of Non-protein-nitrogen, the serum protein was precipitated by tungstic acid, the Nitrogen of the filtrate being then estimated by the micro-KJELDAHL technique.

By the above method duplicate tests agreed to about ½ %.

With two distillation sets a single worker can carry through eight estimations per hour, including fractionation, filtration, digestion, distillation and titration.

Calculation of the protein concentrations was based on the assumption that all the fractions contained 16 g Nitrogen per 100 g of protein.

As the Albumin and Globulin were measured in terms of serum, a correction was made in the above Fibrinogen result to give the Fibrinogen present in the volume of plasma which yielded 100 ml of serum. If the specific volume of Fibrinogen is 0.75, then the Fibrinogen was measured in (100 + 0.75·f) ml of plasma, where f was the percentage as first calculated.

LIST OF PRINCIPAL SYMBOLS USED

A = whole Albumin fraction (g/100 ml serum)
A_f = "free" " " } $\frac{A_b}{A_f} = r_1$
A_b = "bound" " " }
G = whole Globulin fraction (g/100 ml serum)
G_f = "free" " " } $\frac{G_b}{G_f} = r_2$
G_b = "bound" " " }

$\frac{A}{G} = R$

R_0 = value of R on the median line.

$= \frac{a}{1-a}$

References p. 176.

α = index of A in the apparent equation of equilibrium

$$= \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

where n_1 = number of molecules of "free" albumin assumed in equilibrium with n_2 molecules of "free" Globulin, n_3 molecules of "free" Fibrinogen, and $(n_1 + n_2 + n_3)$ molecules of "combined plasma protein"

F = whole Fibrinogen fraction (g/volume of plasma which yields 100 ml of serum)

F_f = "free" Fibrinogen fraction

F_b = "bound" " "

$$\left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} = S \qquad \left.\begin{matrix} F_b \\ F_f \end{matrix}\right\} = r_3$$

$$\beta = \frac{n_3}{n_1 + n_2} = \text{index of F in the apparent equation of equilibrium}$$

k_1 = true "equilibrium constant" of serum

k_1 = true "equilibrium constant" of plasma

$$K = \frac{R^{\alpha}}{1 + R} \text{ for serum. } (K_0 = \text{value for equal roots in R})$$

$$K = \frac{R^{\alpha+\beta} \cdot S}{[R + S(1 + R)]^{1+\beta}} \text{ for plasma}$$

$$K' = K^{n_1+n_2}$$

M_A, M_G, M_F = respectively molecular weights of whole Albumin, whole Globulin and whole Fibrinogen fractions

M_P = molecular weight of hypothetical combined serum-protein molecule

M_P = " " " " " plasma-protein "

$$\frac{M_G}{M_A} = \gamma, \quad \frac{M_F}{M_A} = \delta$$

N = AVOGADRO's number

m = number of Albumin molecules "bound" in each combined-protein molecule

m_B = number of Globulin molecules "bound" in each combined-protein molecule

m_C = number of Fibrinogen molecules "bound" in each combined-protein molecule

PART I — SERUM

1. THE PRINCIPAL PROBLEM

In seeking a rational system of interpolating and correlating our chemical results we have considered ourselves free to make certain initial assumptions. We have tried to follow the implications of these assumptions in a logical way.

MCFARLANE[8] has said: "it is believed that there exists in mixtures (of proteins) some form of molecular dimensional equilibrium the exact nature of which is still to be discovered".

Now in analysing our results we first searched for some quantitative law govern-

References p. 176.

ing the experimental concentrations of the whole-Albumin and whole-Globulin fractions in serum. We shall show that the equation arising directly from our chemical findings is of the same form as the ordinary molecular equilibrium equation.

If our empirical equation could be explained, some light might be cast on the principal problem as enunciated by McFARLANE: ie. the nature of the protein equilibrium.

Our hypotheses may or may not be of value in this respect; but they do at least enable us to handle our experimental results systematically.

2. EQUILIBRIUM HYPOTHESIS

After trying several possible forms of equilibrium equation, none of which was in accordance with our results, we decided that it was necessary to postulate the existence of a "combined-protein" molecule, a possibility which has been suggested by BLOCK[9], DU NOÜY[10] and other writers.

Suppose that n_1 and n_2 molecules of Albumin and Globulin respectively are in equilibrium with n_3 "combined-protein" molecules which resolve into the Albumin and Globulin components on fractionation: or,

$$n_1 [A_f] + n_2 [G_f] \rightleftharpoons n_3 [A_b + G_b]^* \qquad (1)$$

The suffixes b and f respectively indicate the "bound" and "free" parts of the total serum protein.

If the respective molecular weights be M_A, M_G, M_P the law of mass-action would require

$$\left[\frac{A_f}{M_A}\right]^{n_1} \times \left[\frac{G_f}{M_G}\right]^{n_2} = k_1 \left[\frac{A_b + G_b}{M_P}\right]^{n_3} \qquad (2)$$

where k_1 is the ratio of the forward and reverse rate-constants, ie. the "equilibrium constant".

If the value of k_1 is to be independent of the system of units employed, it must, of course, be dimensionless. If the variables $\frac{A_f}{M_A}$, etc. are all measured in the same nondimensionless units (eg., g mol./100 ml) then k_1 will be dimensionless if $n_3 = n_1 + n_2$, giving

$$\left[\frac{A_f}{M_A}\right]^{n_1} \times \left[\frac{G_f}{M_G}\right]^{n_2} = k_1 \left[\frac{A_b + G_b}{M_P}\right]^{n_1 + n_2} \qquad (3)$$

representing the reaction

$$n_1 [A_f] + n_2 [G_f] \rightleftharpoons (n_1 + n_2) [A_b + G_b] \qquad (4)$$

Let $A = A_f + A_b$ = total Albumin as fractionated

* The parentheses [ ] mean: "molecule of".

References p. 176.

Let $G = G_f + G_b$ = total Globulin as fractionated

Let $A_b/A_f = r_1$ and $G_b/G_f = r_2$

Now, either r_1 is or is not equal to r_2. We will first make the assumption that $r_1 = r_2 = r$, say.

Evidently $A_f = \frac{A}{1+r}$, $G_f = \frac{G}{1+r}$, $(A_b + G_b) = \frac{r}{1+r} \cdot (A + G)$

and from (3) $A^{n_1} \cdot G^{n_2} = k_1 r^{(n_1 + n_2)} \cdot \frac{M_A^{n_1} \cdot M_G^{n_2}}{M_P^{(n_1 + n_2)}} \cdot [A + G]^{n_1 + n_2}$

if we write $K' = k_1 r^{(n_1 + n_2)} \cdot \frac{M_A^{n_1} \cdot M_G^{n_2}}{M_P^{(n_1 + n_2)}}$ (5)

then $A^{n_1} \cdot G^{n_2} = K' [A + G]^{n_1 + n_2}$ If $a = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ and $K = [K']^{\frac{1}{n_1 + n_2}}$ (6)

then $A^a \cdot G^{1-a} = K [A + G]$ (7)

If a suitable value can be found for a, from the experimental results; and if K is a constant, then the plotting of A + G against the product of $A^a \cdot G^{1-a}$ should result in a straight line. (Assuming, of course, that equation (7) can bear examination in the light of experimental results).

3. FIRST APPROXIMATION TO "a"

A *first approximation* to a was found to be 0.6, giving the diagram in Fig. 1, which displays the results of 212 normal and pathological sera.

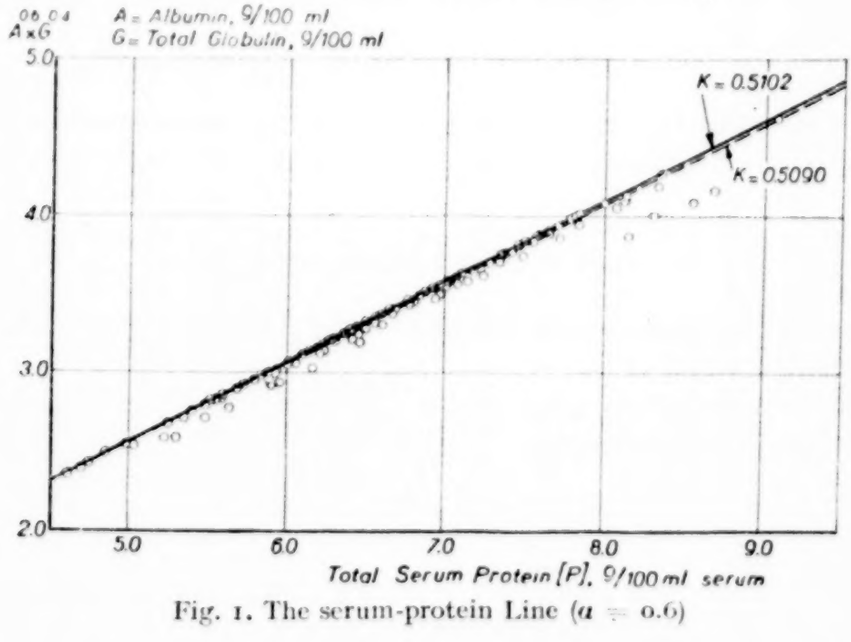


Fig. 1. The serum-protein Line ($a = 0.6$)

In actual fact, from the consideration of our practical results, the equation

$$A^{0.6} \cdot G^{0.4} = K [A + G] \quad (8)$$

References p. 176.

was arrived at purely empirically from studies of serum viscosity; but we have now shown that an equation of this form must necessarily follow from our hypothesis of the "combined-protein" molecule and its equilibrium. Experiment, however, was necessary to indicate the approximate value of the exponent a.

4. FURTHER CONSIDERATION OF THE APPARENT "EQUILIBRIUM" EQUATION

If in the apparent equation of equilibrium

$$A^a \cdot G^{1-a} = K\,[A + G] \tag{7}$$

we write $R = \frac{A}{G}$, the equation reduces to

$$R^a = K\,[1 + R] \tag{9}$$

where $K > 0$ and $a < 1$.

It may easily be shown, by the application of the Rule of DESCARTES, that for every positive value of K there are two (and only two) real and positive values of R which satisfy equation (9).

Fig. 1 shows that if $a = 0.6$ there is a heavy distribution of serum proteins in the neighbourhood of $K = 0.5090$. For this value of K, R has the roots $R_1 = 1.30$ and $R_2 = 1.75$.

Many sera have these, and intermediate, values of R, but it is well known that the latter may vary within much wider limits. Obviously, then, K must vary.

If for the moment we suppose $a = 0.6$, then if K varies from 0.4707 to 0.5102 every value of the $\frac{A}{G}$ ratio from 0.70 to 3.355 is admissable. Thus a variation of some 7.5 % in K permits a variation of 379 % in R. The system so far envisaged is therefore extremely flexible.

5. VALUE OF K FOR EQUAL ROOTS IN R

The value of K for equal roots in R is of great interest, since this is obviously the maximum possible value of K.

Let R_0 be the value of the equal roots; and let K_0 be the corresponding value of K. Differentiating equation (9),

$$a\,R^{a-1} = (1 + R)\frac{dK}{dR} + K$$

Putting $$\frac{dK}{dR} = 0, \quad K_0 = \frac{a}{R_0^{1-a}}.$$

But $$R_0^a = K_0\,(1 + R_0)$$

References p. 176.

$$= \frac{a\,(1 + R_o)}{R_o^{1-a}}$$

$$\therefore \quad R_o = \frac{a}{1 - a} \tag{10}$$

and

$$K_o = \frac{a}{\left(\frac{a}{1-a}\right)^{1-a}} = a^a\,(1-a)^{1-a} \tag{11}$$

Turning to Fig. 1, in which $a = 0.6$, we have $K_o = 0.6^{0.6} \times 0.4^{0.4} = 0.5102$ approx. That the upper boundary of the experimental results is roughly formed by $K_o = 0.5102$ is shown in Fig. 1.

Also, if $a = 0.6$, then $R_o = \frac{0.6}{0.4} = 1.50$, from equation (10).

6. CLOSER APPROXIMATION TO "a"

Let us now assume that for a given value of K a lower or a higher root of equation (9) is equally likely to occur in nature. If this were so, then if A were plotted against G, we should find that a sufficiently large number of experimental points would have its centroid on $R = R_o$, that is $\bar{A} = \bar{G}.R_o$ where R_o is the true value of the A/G ratio in the equal root position, and $\bar{A}$ and $\bar{G}$ are the coordinates of the centroid of the system.

Our 212 results are not sufficiently numerous to determine R_o and hence a with precision, but they suffice to give a second approximation to a. Thus $\bar{A} = 3.923$, $\bar{G} = 2.733$, $R_o = 1.4354$ or $R_o = 1.44$, and from equation (10) $a = 0.59$ approximately (Fig. 2).

From this point onwards, therefore, we assume that a is approximately equal to 0.59.

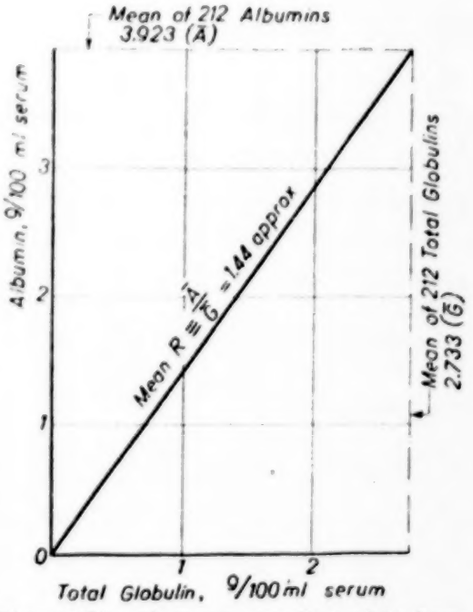


Fig. 2. Showing mean value of R from which a is deduced as 0.59 approx

7. GENERAL CASE, $r_1 \neq r_2$

Our mass-action equation (3) is

$$\left[\frac{A_f}{M_A}\right]^{n_1} \times \left[\frac{G_f}{M_G}\right]^{n_2} = k_1 \left[\frac{A_b + G_b}{M_p}\right]^{n_1 + n_2}$$

References p. 176.

Now $\frac{A_b}{A_f} = r_1, \frac{G_b}{G_f} = r_2 \therefore A = A_f(1 + r_1)\ ; A_b = \left(\frac{r_1}{1 + r_1}\right) A$

$$\therefore G = G_f(1 + r_2)\ ; G_b = \left(\frac{r_2}{1 + r_2}\right) G$$

The mass-action equation therefore becomes

$$\left[\frac{1}{1 + r_1}\right]^{n_1} \cdot \left[\frac{1}{1 + r_2}\right]^{n_2} \cdot \left[\frac{A}{M_A}\right]^{n_1} \cdot \left[\frac{G}{M_G}\right]^{n_2} = k_1 \left[\frac{\frac{Ar_1}{1 + r_1} + \frac{Gr_2}{1 + r_2}}{M_P}\right]^{n_1 + n_2}$$

Writing $$a = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

we get $$A^a \cdot G^{1-a} = \left\{\frac{k_1^{a/n_1} \cdot M_A^a \cdot M_G^{1-a}}{M_P}\right\} (1 + r_1)^a \cdot (1 + r_2)^{1-a} \cdot \left[\frac{Ar_1}{1 + r_1} + \frac{Gr_2}{1 + r_2}\right]$$

where $$M_P = [r_1 a + r_2 (1 - a)\gamma] M_A,$$ so that

$$A^a \cdot G^{1-a} = \frac{k_1^{a/n_1} \cdot \gamma^{1-a}}{[r_1 a + r_2 (1 - a)\gamma]} \left\{(1 + r_1)^a \cdot (1 + r_2)^{1-a} \cdot \left[\frac{Ar_1}{1 + r_1} + \frac{Gr_2}{1 + r_2}\right]\right\}$$

For the "free" molecules,

$$n_1 = \frac{A_f \cdot N}{M_A} \text{ and } n_2 = \frac{G_f \cdot N}{M_G} \text{ and } \frac{n_1}{n_2} = \frac{a}{1 - a} = R_o$$

Hence $$R_o = \frac{A_f \cdot \gamma}{G_f} \text{ or } \frac{A_f}{G_f} = \frac{R_o}{\gamma} \qquad (12)$$

But $A = A_f(1 + r_1)$ etc. so that

$$R \equiv \frac{A}{G} = \frac{A_f(1 + r_1)}{G_f(1 + r_2)} = \frac{R_o}{\gamma}\left(\frac{1 + r_1}{1 + r_2}\right) \qquad \text{from (12)}$$

The equilibrium (4) is therefore satisfied for all values of R provided that

$$\left(\frac{1 + r_1}{1 + r_2}\right) = \frac{\gamma R}{R_o} \qquad (13)$$

The ratio of the numbers of "bound" molecules

$$= \frac{A_b}{G_b} \cdot \gamma = \left(\frac{r_1}{1 + r_1}\right)\left(\frac{1 + r_2}{r_2}\right) \cdot R \cdot \gamma = \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{R_o}{\gamma R} \cdot R \cdot \gamma = \frac{r_1}{r_2} \cdot R_o \qquad (14)$$

Now r_1 and r_2 are entirely unknown functions; *a priori*, the method of chemical fractionation throws no light upon them. Equations (13) and (14) cannot therefore be further investigated in the absence of some totally different experimental method which would allow the examination of the combined-protein molecule (if it exists).

References p. 176.

8. EFFECT OF THE ASSUMPTIONS THAT $r_1 = r_2$ AND γ = CONSTANT

In section (4) we made the simplifying assumption that

$$\frac{A_b}{A_f} = \frac{G_b}{G_f} = r$$

implying that

$$\frac{A_f}{G_f} = \frac{A}{G} = R$$

The ratio of the "free" molecules at equilibrium is

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{a}{1-a} \quad \text{from equation (6)}$$

$$= \frac{A_f \cdot N}{M_A} \cdot \frac{M_G}{G_f \cdot N} \quad \text{(where N is AVOGADRO's number)}$$

$$= \frac{A_f}{G_f} \cdot \gamma = R\gamma$$

Hence at equilibrium (if $r_1 = r_2$), $R = \dfrac{a}{\gamma(1-a)}$ (15)

This equation means that equilibrium is only possible at a certain fixed value of the Albumin/Globulin ratio if a and γ are both taken as constants, and if $r_1 = r_2 = r$, as we have assumed. Now, as we have seen, the method of chemical fractionation throws no light whatever upon the functions r_1 and r_2, but we cannot proceed without some such arbitrary assumption as we have made. Moreover, since the Globulin fraction is not homogeneous, $\gamma \left(= \dfrac{M_G}{M_A}\right)$ can only be constant if the sub-fractions of Globulin are incapable of *independent* variation, and are constrained by some mechanism to vary so as to keep γ constant.

In the absence of evidence to support such a hypothesis we must state explicitly that in assuming (as we shall) a constant mean value of γ, together with the arbitrary assumption that $r_1 = r_2$, then equation (15) will imply an apparent state of dis-equilibrium in our experimental results.

For the molecular weight of Albumin the value 69,000 given by COHN *et al.* (11) seems to meet with general agreement in the literature. As would be expected, the whole-Globulin figure is less certain. We propose to take $\gamma = 2.25$, or $M_G = 155{,}250$.

Equation (15) now gives

$$R = \frac{a}{\gamma(1-a)} = \frac{R_o}{\gamma} = 0.64 \text{ when } a = 0.59$$

Now the lowest value of R in 212 experiments was 0.70 .Consequently equation (15) would imply an excess of Albumin over the equilibrium concentration in all

References p. 176.

our cases. This apparent disequilibrium may be regarded as the result of our simplifying assumptions.

An alternative interpretation of equation (15) arises if we regard a as variable. All values of R can be in equilibrium if $a = \frac{\gamma R}{1 + \gamma R}$ and $r_1 = r_2$.

Assuming this possibility, and keeping γ constant at 2.25, the range of variation of K is greater than that if $a = 0.59$. For this reason we have proceeded no further with this assumption.

9. ESTIMATION OF THE WEIGHT OF THE HYPOTHETICAL COMBINED MOLECULE

Our experimental figures for the concentrations of proteins are, of course, conventional, inasmuch as we have assumed a common g % concentration of Nitrogen in all the fractions.

Taking this concentration as 16 g %, we have shown that the centroid of the A—G system approximately coincides with the equal root values of

$$R^a = K(1 + R)$$

if $a = 0.59$ (Fig. 2)

If, however, the true g % concentration of Nitrogen in the Albumin molecule is X_A; while the corresponding (mean) concentration in the Globulin is X_G: then the centroid of the true A—G system would coincide with the equal-root values if

$$a = \frac{0.59\,\chi}{1 - 0.59\,(1 - \chi)} \qquad (16)$$

$$\text{where } \chi = \frac{X_G}{X_A}$$

Now equations (4) and (6) give, at equilibrium,

$$\frac{M_P}{M_A} = [(a + \gamma) - a\gamma] \qquad (17)$$

According to our assumption that $r_1 = r_2$

$\frac{A_b}{G_b} = R$, and the combined molecule should contain, say "m" Albumin molecules bound with $m/\gamma R$ Globulin molecules.

This gives $$M_P = M_A \cdot m \left\{ 1 + \frac{\gamma}{\gamma R} \right\} = M_A \cdot m \left\{ 1 + \frac{1}{R} \right\}$$

or $$\frac{M_P}{M_A} = m \left\{ 1 + \frac{1}{R} \right\} \qquad (18)$$

References p. 176.

The condition for a constant value of M_p is obtained from equations (17) and (18) by writing

$$m = \frac{(\alpha + \gamma) - \alpha\gamma}{1 + \frac{1}{R}} \qquad (19)$$

This makes the "equilibrium" weights applicable to all our concentrations; and taking $\alpha = 0.59$ and $\gamma = 2.25$, equation (17) gives

$$M_p = 104{,}360$$

10. REFERENCE TO ULTRACENTRIFUGAL STUDIES

PEDERSEN[12] refers to the "X-protein" and assumes that "the Albumin and the Globulin have reacted in some way with one another to form the "X-protein"." This writer further deduces from his sedimentation diagrams that "the "X-protein" probably contains about 3 to 4 times as many molecules of Albumin as of Globulin".

According to our assumptions the ratio is m Albumin molecules to $\frac{m}{\gamma R}$ Globulin molecules,

$$\text{ie. } \frac{1}{\gamma R} \text{ to } 1$$

On the median line, where $R = 1.44$, and taking $\gamma = 2.25$, the ratio is 3.24 to 1.

11. DISCUSSION (PART I — SERUM)

At the outset of the present analysis, we were compelled to postulate the existence of a combined-protein molecule in order that an explanation of Fig. 1 might be attempted. (We had previously tried other forms of "equilibrium" equation without success).

It might be suggested that the ultracentrifugal "X-protein" and our hypothetical "combined-protein" molecule are identical, and that our general hypothesis, made purely for the purpose of explaining our experimental results, is therefore based in physico-chemical fact.

We are, however, too conscious of our limitations in physico-chemical knowledge to make any such definite claim. Moreover, our series, as we have pointed out, cannot throw any light on the functions r_1 and r_2 in the general case where they are unequal. The simple case where the ratio of "free" to "bound" Albumin is the same as the ratio for "free" to "bound" Globulin implies, as we have shown (section (8)), a degree of apparent dis-equilibrium throughout our experimental series.

Throughout the analysis we are handling a superfluity of variables. Arbitrary assumptions have to be made in order that the deficient equations may yield any numerical results at all.

References p. 176.

The first is the Nitrogen concentration assumption which we have discussed in section (9).

Next is the molecular weight of Albumin, for which the value of 69,000 (COHN *et al.* (11)) appears to be fairly well established.

An exact value of γ could scarcely be hoped for in view of the lack of homogeneity in the Globulin fraction. Furthermore, much of the relevant literature suggests that γ (when applied to the "salted-out" fractions) depends upon the precise chemical treatment given to the proteins. On the other hand, when the results of SVEDBERG and SJÖGREN[13], and ROCHE and BRACCO[14] are compared with those of ADAIR and ROBINSON[15], and SVEDBERG and PEDERSON[16] and others, it is seen that γ may be assumed to be either of the order of 1.5 or of $(1.5)^2$ or even higher. It seems probable on the whole, however, that the best value to take for γ at the present time is about 2.25.

All our numerical conclusions are, of course, conditional upon the assumptions mentioned.

PART II — PLASMA

1. EQUILIBRIUM HYPOTHESIS

In Part I we made certain assumptions as to the equilibrium of the serum proteins, based on the existence of a hypothetical combined Albumin-Globulin molecule.

From these assumptions we derived the expression

$$A^a \cdot G^{1-a} = K\,[A + G] \qquad (7)$$

which is of the same form as the ordinary molecular equilibrium equation.

If the reaction concerns n_1 molecules of "free" Albumin, n_2 molecules of "free" Globulin, and $(n_1 + n_2)$ molecules of "bound" protein; and if $\frac{A_b}{A_f} = \frac{G_b}{G_f} = r$, then in equation (7)

$$a = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{and} \quad K = k_1^{a/n_1} \cdot \left(\frac{r}{M_p}\right) \left\{ M_A^a \cdot M_G^{1-a} \right\} \qquad (5, 6)$$

where k_1 is the true "equilibrium constant".

So far we have dealt only with serum. Let us attempt to develop equation (7), by analogy, so as to represent the plasma protein equilibrium. The protein must now be capable of chemical fractionation into the three whole-components Albumin, Globulin and Fibrinogen (A, G and F). By analogy, then, the left hand side of equation (7) becomes $A^a \cdot G^{1-a} \cdot F^\beta$; and if K is to remain dimensionless, and the equation dimensionally homogeneous, the complete equation must be written

$$A^a \cdot G^{1-a} \cdot F^\beta = K\,[A + G + F]^{1+\beta}. \qquad (20)$$

(To avoid confusion with the K of serum we here write K for plasma).

References p. 176.

This equation apparently represents, by analogy with the serum equation (7), the equilibrium between the "free" molecules of Albumin, Globulin and Fibrinogen, and the molecules of a hypothetical "combined Albumin-Globulin-Fibrinogen" protein. Certain assumptions, analogous to those made in treating of the serum equilibrium, are implied in this statement. They need not be made more explicit at this stage.

We may examine the apparent equation of equilibrium (20) in the light of experimental results. Assuming $\alpha = 0.59$, as in serum (section (6), Part I), and $\beta = 0.068$ (an empirical value to be discussed later), Fig. 3 shows $A^{\alpha} \cdot G^{1-\alpha} \cdot F^{\beta}$ plotted against $[A + G + F]^{1+\beta}$ for the actual experimental fractions. If K were

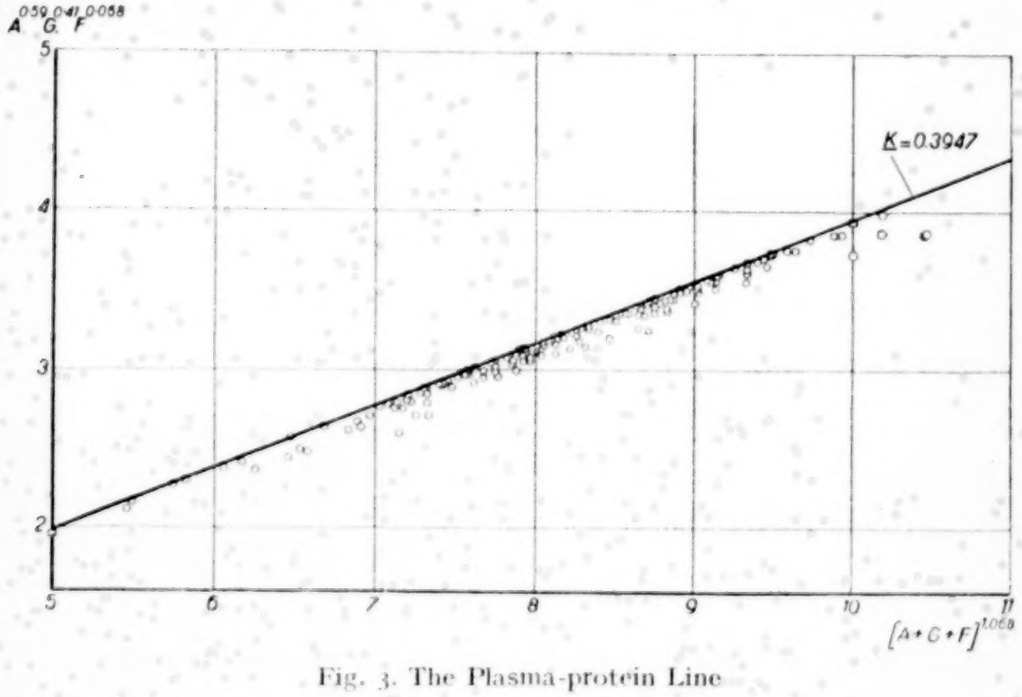


Fig. 3. The Plasma-protein Line

constant, the experimental results would, of course, fall on a single straight line. The distribution of the points in Fig. 3 shows that the variations in K are small, and that there is a linear upper boundary to the results, corresponding to a maximum value for K.

2. FURTHER CONSIDERATION OF THE APPARENT "EQUILIBRIUM" EQUATION

In equation (20) we may write $R = A/G$ and $S = A/F$.
The equation then becomes

$$\frac{R^{\alpha+\beta} \cdot S}{[R + S(1 + R)]^{1+\beta}} = K \qquad (21)$$

We have thus reduced the equation of apparent equilibrium from a three-dimensi-

References p. 176.

onal surface to a plane curve (for each value of K). K may now be treated as a parameter selecting members of the family of curves (21). If numerical values of K were imagined to represent "heights" above the R, S plane, then each curve obtained by giving a definite value to K would be a „contour", ie. a curve joining all points of equal K.

Differentiating equation (21), with respect to R, and holding K constant, we get

$$S(\alpha+\beta)R^{\alpha+\beta-1} + R^{\alpha+\beta}\cdot\frac{\delta S}{\delta R} = K(1+\beta)\{R+S(1+R)\}^{\beta}\left[1+\frac{\delta S}{\delta R}+R\frac{\delta S}{\delta R}+S\right];$$

and eliminating K between this equation and equation (21), we get

$$S(\alpha+\beta)R^{\alpha+\beta-1} + (R^{\alpha+\beta})\frac{\delta S}{\delta R} = \frac{R^{\alpha+\beta}\cdot S(1+\beta)}{[R+S(1+R)]}\left[(1+S)+(1+R)\frac{\delta S}{\delta R}\right]$$

which reduces to

$$\frac{\delta S}{\delta R} = \frac{S}{R}\left\{\frac{R(1+S)(1-\alpha)-S(\alpha+\beta)}{R-\beta S(1+R)}\right\} \tag{22}$$

This is the differential equation of the family of lines of equal K, or "contour lines", as we may call them.

The contours will be horizontal when $\frac{\delta S}{\delta R} = 0$, or when

$$R = \frac{S(\alpha+\beta)}{(1+S)(1-\alpha)} \tag{23}$$

When the contours cross this curve (23), they do so horizontally.

Similarly, the contours will be vertical when

$$R = \frac{\beta S}{1-\beta S}; \tag{24}$$

that is the contours will intersect this curve (24) in a vertical direction.

For the intersection of (23) and (24)

$$S = \alpha/\beta \tag{25}$$

and

$$R = \frac{\alpha}{1-\alpha} \equiv R_0 \tag{10}$$

The line $R = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ is the centroid-line of the serum fractions.

The intersection of (23) and (24) gives a „singular point" in the "contour system". The value of K for this point is (from equation (21)).

$$\frac{\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]^{-\alpha+\beta}\cdot\frac{\alpha}{\beta}}{\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}+\frac{\alpha}{\beta}\left\{1+\frac{\alpha}{1-\alpha}\right\}\right]^{-1+\beta}} = \alpha^{\alpha}\cdot(1-\alpha)^{1-\alpha}\cdot\left\{\frac{\beta^{\beta}}{(1+\beta)^{1+\beta}}\right\} \tag{26}$$

References p. 176.

It is of interest to note that if $\beta = 0$, equation (26) becomes

$$K = \alpha^{\alpha}\,(1-\alpha)^{1-\alpha} = K_0 \qquad (11),$$

i.e. the value of K for serum for values of A and G on the median line.

Thus, following the hypothesis of a combined-protein molecule in the plasma, the effect of clotting of the blood in disrupting the molecule and removing its Fibrinogen component has its mathematical equivalent in putting the Fibrinogen index β equal to zero.

If we differentiate equation (21) as it stands, with respect to R, and put $\frac{dK}{dR} = 0$, we get the condition for a maximum (or minimum) value of K.

$$\left[R + S\,(1+R)\right]\left[S\,(\alpha+\beta) + R\,\frac{dS}{dR}\right] = RS\,(1+\beta)\left[1 + S + \frac{dS}{dR}\,(1+R)\right] \qquad (27)$$

If this condition is satisfied at any point where $\frac{dS}{dR} = 0$, we must have

$$[R + S\,(1+R)]\,[S\,(\alpha+\beta)] = [RS\,(1+\beta)]\,[1+S] \qquad (28)$$

and if K is a maximum or minimum at the singular point $\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}, \frac{\alpha}{\beta}\right)$ (where inter alia $\frac{dS}{dR} = 0$), equation (28) must be satisfied by the values $R = \frac{\alpha}{1-\alpha}$, $S = \frac{\alpha}{\beta}$; and equation (28) *is* so satisfied.

The value of K given in equation (26) is therefore either a maximum or a minimum: without further differentiation it is obvious that this is a maximum value of K.

3. VALUES OF α AND β

The R-component of the centroid of the 212 experimental results is R = 1.44, approximately, as for serum. (See section (6), Part. I). We therefore again assume

$$\alpha = 0.59 \text{ approximately, since } \frac{\alpha}{1-\alpha} \simeq 1.44.$$

The S-component of the centroid of the experimental results is S = 8.99.

If the singular point $\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}, \frac{\alpha}{\beta}\right)$ coincided with the centroid of the experimental results, we should have

$$\frac{\alpha}{\beta} = 8.99 \text{ or } \beta = \frac{0.59}{8.99} = 0.066 \text{ approximately.}$$

Variations in S are much greater than those in R; and consequently our series of 212 results is less adequate in defining a significant S-component of the centroid.

References p. 176.

By inspection of the results in S and R, however, we can estimate the S-component of the singular point to be about 8.7, whence

$$\beta = \frac{0.59}{8.7} = 0.068 \text{ approximately.}$$

We will now pursue the analysis: where numerical results are necessary we will assume $\alpha = 0.59$ and $\beta = 0.068$ approximately.

4. EXPERIMENTAL RESULTS IN S AND R

Fig. 4 first of all shows the experimental values of $S \equiv \frac{A}{F}$ plotted against the corresponding values of $R \equiv \frac{A}{G}$. So far we have merely reduced the system of three variable fractions to a two-dimensional system by the use of the two ratios.

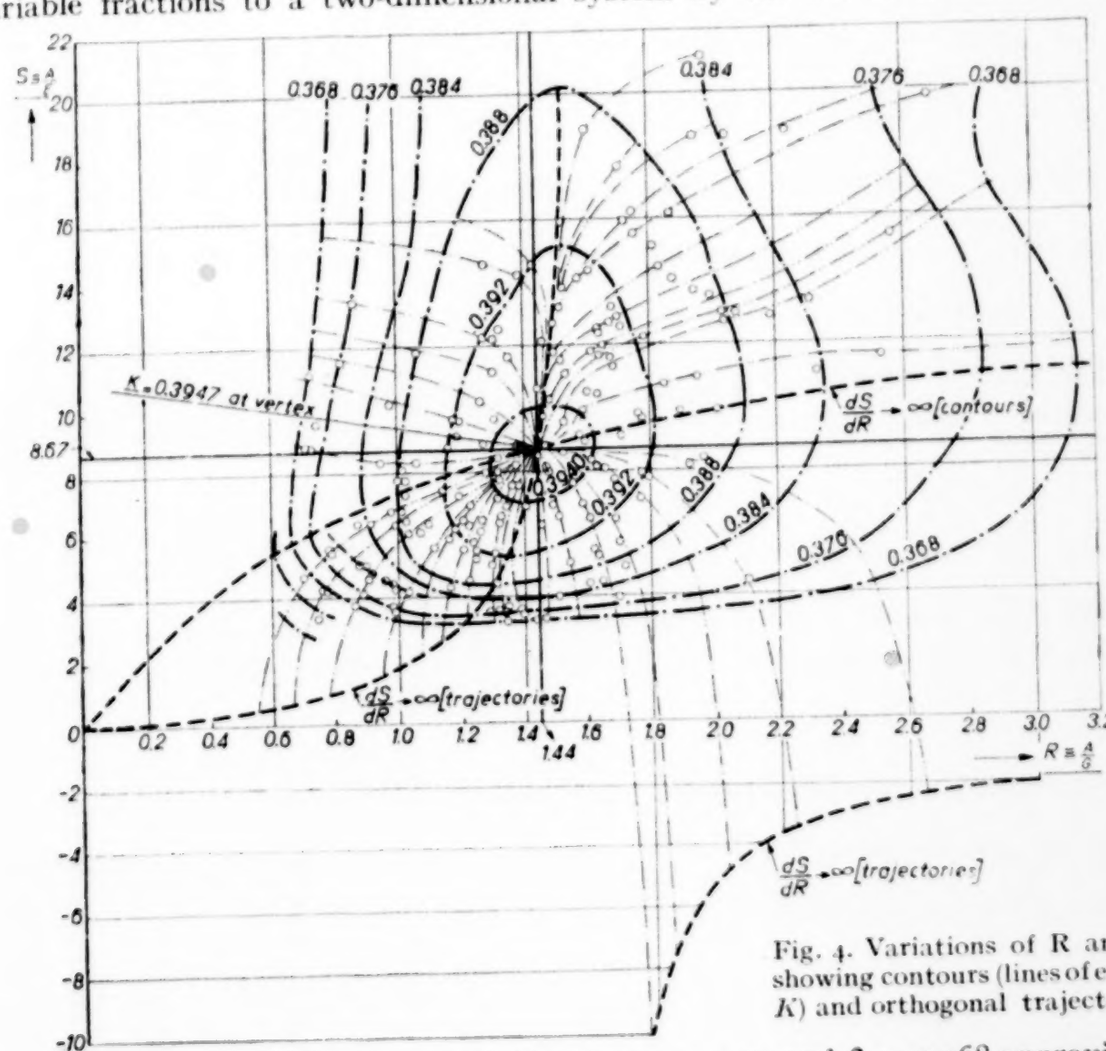


Fig. 4. Variations of R and S showing contours (lines of equal K) and orthogonal trajectories

Having assumed suitable numerical values $\alpha = 0.59$ and $\beta = 0.068$ approximately, we plot the approximate form of the equal-K lines ("contours" as we called

References p. 176.

them) for a few arbitrary values of K. A sufficient number of values of K is taken to permit the estimation of K for each experimental result by interpolation.

At this stage it is obvious that the experimental results are not only related to the "contour" system, but are related to one another by another system of curves which are apparently directed at right-angles to the "contours".

The next logical step is therefore to examine the *orthogonal trajectories* of the "contours", the orthogonal trajectories being the loci which intersect consecutive contours at right-angles, and are thus curves of greatest slope with respect to K.

The differential equation of these trajectories may be written down at once from equation (22) since for the trajectories $\frac{\delta S}{\delta R} = -\frac{\delta R}{\delta S}$ for the "contours". The differential equation of the trajectories is thus

$$\frac{\delta S}{\delta R} = \frac{R}{S}\left\{\frac{\beta S (1+R) - R}{R (1+S)(1-\alpha) - S(\alpha+\beta)}\right\} \tag{29}$$

The curve of equation (23) is crossed vertically by the trajectories, and that of equation (24) is crossed horizontally by them.

A number of these orthogonal trajectories have been sketched in Fig. 4.

5. RELATION BETWEEN K AND THE EQUILIBRIUM CONSTANT

We write down the equation

$$A^{\alpha} \cdot G^{1-\alpha} \cdot F^{\beta} = K [A + G + F]^{1+\beta} \tag{20}$$

by analogy with the corresponding serum equation. A statement of our plasma equilibrium hypothesis and the derivation of equation (20) from it is as follows:

We assume the reaction to involve "free" and "bound" molecules of the three whole-fractions in the manner illustrated by the equation

$$n_1 A_f + n_2 G_f + n_3 F_f \rightleftharpoons (n_1 + n_2 + n_3)[A_b + G_b + F_b] \quad \text{cf (4)} \tag{30}$$

The Law of Mass Action would require

$$\left[\frac{A_f}{M_A}\right]^{n_1} \cdot \left[\frac{G_f}{M_G}\right]^{n_2} \cdot \left[\frac{F_f}{M_F}\right]^{n_3} = k_1 \left[\frac{A_b + G_b + F_b}{M_P}\right]^{n_1+n_2+n_3} \quad \text{cf (3)} \tag{31}$$

M_P being the weight of the hypothetical combined plasma-protein molecule and k_1 being the true equilibrium constant of the plasma.

Let $$\frac{A_b}{A_f} = r_1 : \frac{G_b}{G_f} = r_2 : \frac{F_b}{F_f} = r_3$$

Now if $$r_1 = r_2 = r_3 = r,$$

then $$A_f = \frac{A}{1+r} : G_f = \frac{G}{1+r} : \text{and } F_f = \frac{F}{1+r}$$

References p. 176.

and $$A_b + G_b + F_b = \left(\frac{r}{1+r}\right)[A + G + F]$$

Consequently if the fractions are all bound in the same proportions, we have from equation (31)

$$\left(\frac{A}{1+r}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{G}{1+r}\right)^{n_2} \cdot \left(\frac{F}{1+r}\right)^{n_3} =$$

$$= k_1 \left[\frac{M_A^{n_1} \cdot M_G^{n_2} \cdot M_F^{n_3}}{M_P^{n_1+n_2+n_3}}\right] \times \left(\frac{r}{1+r}\right)^{n_1+n_2+n_3} \cdot \left[A + G + F\right]^{-n_1+n_2+n_3}$$

or $$A^{n_1} \cdot G^{n_2} \cdot F^{n_3} = k_1 \cdot r^{n_1+n_2+n_3} \left\{\frac{M_A^{n_1} \cdot M_G^{n_2} \cdot M_F^{n_3}}{M_P^{n_1+n_2+n_3}}\right\} \left[A + G + F\right]^{-n_1+n_2+n_3}$$

Now write $$K' = k_1 \cdot r^{n_1+n_2+n_3} \left\{\frac{M_A^{n_1} \cdot M_G^{n_2} \cdot M_F^{n_3}}{M_P^{n_1+n_2+n_3}}\right\} \qquad (32)$$

$$\therefore\ A^{n_1} \cdot G^{n_2} \cdot F^{n_3} = K'[A + G + F]^{n_1+n_2+n_3}$$

If $$\alpha = \frac{n_1}{n_1+n_2} \quad \text{then} \quad \frac{n_2}{n_1+n_2} = 1 - \alpha;\ \text{and let}\ \beta = \frac{n_3}{n_1+n_2}$$

$$\therefore\ A^{\alpha} \cdot G^{1-\alpha} \cdot F^{\beta} = \left(K'\right)^{\frac{1}{n_1+n_2}} \cdot \left[A + G + F\right]^{-1+\beta}$$

and writing $$K = \left(K'\right)^{\frac{1}{n_1+n_2}},$$

we have $$A^{\alpha} \cdot G^{1-\alpha} \cdot F^{\beta} = K[A + G + F]^{1+\beta} \qquad (20)$$

which was the "apparent equation of equilibrium" for plasma, written down by analogy with the corresponding serum equation.

To find the relation between K and the true equilibrium constant k_1 for plasma, we have

$$K = \left(K'\right)^{\frac{1}{n_1+n_2}}$$

$$= \left(k_1\right)^{\frac{1}{n_1+n_2}} \cdot \left(\frac{r}{M_P}\right)^{1+\beta} \left[M_A^{\alpha} \cdot M_G^{1-\alpha} \cdot M_F^{\beta}\right] \qquad \text{from equ. (32))}$$

or $$K = \left(k_1^{\alpha/n_1}\right) \left(\frac{r}{M_P}\right)^{1+\beta} \left[M_A^{\alpha} \cdot M_G^{1-\alpha} \cdot M_F^{\beta}\right] \qquad (33)$$

By putting $\beta = 0$ we find the corresponding relation for serum,

$$K = k_1^{\alpha/n_1} \cdot \left(\frac{r}{M_P}\right) \left[M_A^{\alpha} \cdot M_G^{1-\alpha}\right] \qquad (5.6)$$

References p. 176.

6. ESTIMATION OF THE WEIGHT OF THE HYPOTHETICAL PLASMA-PROTEIN MOLECULE

Assuming the equation

$$n_1 A_f + n_2 G_f + n_3 F_f \rightleftharpoons (n_1 + n_2 + n_3)\,[A_b + G_b + F_b] \tag{30}$$

$$\text{or } \left(\frac{n_1}{n_1+n_2}\right) A_f + \left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right) G_f + \left(\frac{n_3}{n_1+n_2}\right) F_f \rightleftharpoons \left(\frac{n_1+n_2+n_3}{n_1+n_2}\right) A_b + G_b + F_b$$

$$\text{or} \qquad \alpha\, A_f + (1-\alpha)\, G_f + \beta\, F_f \rightleftharpoons (1+\beta)\,[A_b + G_b + F_b]$$

then if each fraction actually contained the same g% concentration of Nitrogen, we should have, at equilibrium,

$$\frac{M_P}{M_A} = \frac{(\alpha+\gamma) - \alpha\gamma + \beta\cdot\delta}{(1+\beta)} \qquad \left(\text{where } \delta = \frac{M_F}{M_A} : \gamma = \frac{M_G}{M_A}\right) \tag{34}$$

If we put $\beta = 0$ we get the corresponding relation for serum

$$\frac{M_P}{M_A} = (\alpha+\gamma) - \alpha\gamma \tag{17}$$

Since we are dealing only with the results of chemical fractionation, which throws no light on the ratios $\frac{A_b}{A_f}$ etc. we cannot proceed further without the arbitrary assumption that

$$\frac{A_b}{A_f} = \frac{G_b}{G_f} = \frac{F_b}{F_f} = r, \text{ say}$$

On this assumption, $\frac{A_b}{G_b} = R$, and $\frac{A_b}{F_b} = S$

Consequently, in the combined plasma-protein molecule there would be γR times as many molecules of Albumin as of Globulin, and $\delta \cdot S$ times as many molecules of Albumin as of Fibrinogen.

Suppose that each plasma-protein molecule contains m molecules of Albumin, m/B molecules of Globulin, and m/C molecules of Fibrinogen.

$$\therefore\ M_P = M_A \cdot m \left\{1 + \frac{\gamma}{B} + \frac{\delta}{C}\right\} \qquad \text{where } B = \gamma R \text{ and } C = \delta \cdot S \tag{35}$$

$$= M_A \cdot m \left\{1 + \frac{1}{R} + \frac{1}{S}\right\}$$

But from equation (34) $M_P = M_A \left\{\frac{(\alpha+\gamma) - \alpha\gamma + \beta\cdot\delta}{1+\beta}\right\}$

References p. 176.

The condition for an invariable weight of the plasma-protein molecule is therefore

$$m = \frac{(a+\gamma) - a\gamma + \beta\cdot\delta}{(1+\beta)\left(1+\frac{1}{R}+\frac{1}{S}\right)} \tag{36}$$

when $$M_P = M_A \left\{ \frac{(a+\gamma) - a\gamma + \beta\cdot\delta}{1+\beta} \right\} \tag{34}$$

We have discussed in Part I the uncertainty in the literature as to the molecular weight of the whole-Globulin fraction. Assuming, however, the values

$\gamma = 2.25$ (implying $M_G = 155,250$)
and $\delta = 7.25$ (implying $M_F = 500,000$, COHN *et al.* (11))
and $M_A = 69,000$ (COHN *et al.*)
and $\beta = 0.068$ (section (3), Part II, of present paper) equation (34) gives the weight of the combined plasma-protein molecule, M_P, as approximately *130,000* With the same assumptions as to M_A and M_G we found the weight of the serum-protein molecule to be about 104,000.

7. CHANGES IN K IN RELATION TO THE CLINICAL CONDITION

The relation of K to the equilibrium constant is discussed in section (5). The question arises, whether K (which is easily evaluated from the results in R and S) is of direct interest to the clinician.

An examination of our results showed that apparently K has a tendency to fall in the terminal stages of disease.

In order to examine this apparent tendency more closely, the following table was drawn up. It should be emphasised that it presents only average results

TABLE I

Number of tests	Length of time before death	Average length of time before death	Average value of K
18	less than 1 week	3.3 days	0.3780
21	1 to 4 weeks	17.2 days	0.3817
14	4 to 12 weeks	50.4 days	0.3854
26	more than 12 weeks	225 days	0.3898

From this table, the curve of Fig. 5 was drawn (columns 3 and 4 of this table). This curve shows clearly the tendency of K to fall in the terminal stages of disease.

If we distinguish between the low values of K from normal persons which lie in the upper right portion of Fig. 4 and the low values of K found in the rest

References p. 176.

of the figure, it is observed that the latter low values are associated with a grave prognosis. The seriousness of such a finding is further indicated by our results where in every one of our 26 tests (20 patients) where K was less than 0.3800 there was a fatal outcome. The lowest value of $K = 0.3570$ was in test No. 208, 3 days before death (pulmonary tuberculosis and mammary abscess).

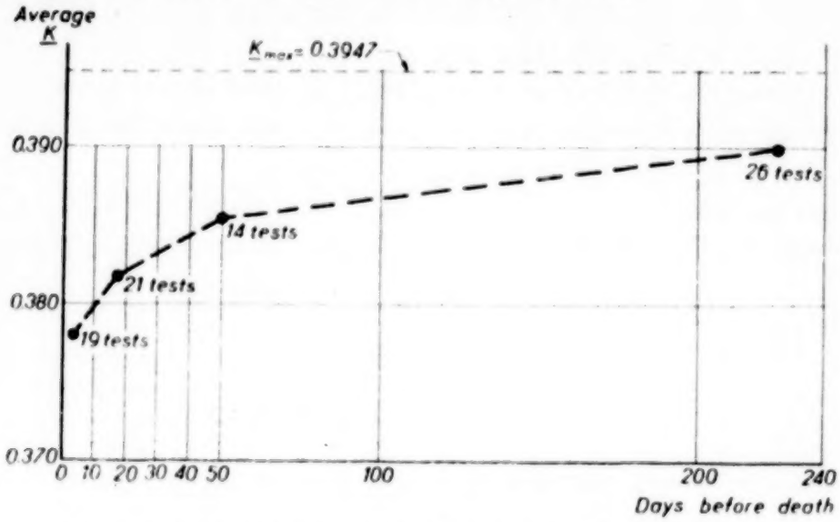


Fig. 5. Terminal fall in K, the Plasma-protein parameter

The changes in K during the course of acute and chronic disease in which recovery is the final outcome are more complex. It is hoped that they will form the subject of a later paper.

8. DISCUSSION (PART II — PLASMA)

Part II, by the inclusion of the Fibrinogen component, is primarily an extension of Part I from two into three dimensions. By the use of the ratios R and S the plasma-protein of three components can, however, be represented by points in a single plane, while the values of K calculated from the apparent equation of equilibrium are represented by a series of curves in that plane.

Both here and in Part I we have tried to make clear the arbitrary assumptions necessary for the explanation of our experimental results, and to follow out the consequences of these assumptions in a logical manner.

In Part I we did not definitely claim that our equilibrium hypothesis for serum was based in physico-chemical fact: nor can we make any such definite claim in the case of plasma.

Our equilibrium hypothesis, however, does enable us to handle our experimental results systematically. Moreover it leads us to the parameter K (whose relation to the true equilibrium constant is fully discussed in section(5)).

The importance of R ($\equiv \frac{A}{G}$) has long been recognized in clinical medicine;

References p. 176.

but since it does not include the variations in Fibrinogen, it represents only part of the protein-picture.

Fig. 4 is a diagram from which the value of K can be read off when the three main components A, G and F have been evaluated by fractionation. We have given some-evidence in section (7) of one important aspect of the quantity K; further investigations may show that this replacement of the three fractions by a single parameter has other applications of clinical interest.

In order to make our presentation as simple as possible we have dealt with the whole-Albumin and whole-Globulin fractions and we have ignored intentionally the differences in the sub-fractions of these proteins.

In any case, we believe that our approach to the problem of variations in serum and plasma proteins is a new one; and our present contributions, however defective, may suggest more competent and more exhaustive studies on similar lines by other workers.

SUMMARY (PART I — SERUM)

1. 212 normal and pathological sera have been fractionated by the sodium sulphate method of HOWE.

2. Assuming the existence of a'combined-protein' molecule, an equilibrium hypothesis is made.

3. It is shown that with certain assumptions there is in our experimental series always an apparent excess of Albumin over the equilibrium concentration.

4. Alternative equations which would provide for equilibrium over the whole Albumin-Globulin range are given; these cannot be numerically evaluated from the data available.

5. The weight of the hypothetical "combined-serum-protein" molecule is estimated as approximately 104,000.

6. Some results of ultracentrifugal studies are compared with our results.

SUMMARY (PART II — PLASMA)

1. 212 normal and pathological human blood plasmas have been fractionated by the sodium sulphate method of HOWE.

2. The Authors' equilibrium hypothesis for serum (involving as erum-protein molecule) is extended to include plasma.

3. The apparent equation of equilibrium leads to a method of displaying K as a mathematical function of $R\left(=\frac{A}{G}\right)$ and $S\left(=\frac{A}{F}\right)$. The relation of K to the true equilibrium constant is discussed.

4. Orthogonal trajectories to the curves of equal K are introduced.

5. The maximum value of K is shown to be

$$\frac{\alpha^{\alpha}\cdot(1-\alpha)^{1-\alpha}\cdot\beta^{\beta}}{(1+\beta)^{1+\beta}}$$

which reduces to the corresponding value of K for serum if $\beta = 0$.

6. The clinical significance of K in the terminal stages of disease is discussed.

7. With certain assumptions, the weight of the hypothetical plasma-protein molecule is estimated as approximately 130,000.

8. We have arbitrarily assumed that the whole-Albumin, whole-Globulin and Fibrinogen

References p. 176.

fractions each contain 16 g% Nitrogen. On this basis of calculation we find the indices $a = 0.59$ and $\beta = 0.068$ approximately; and the equation

$$\frac{R^{a+\beta} \cdot S}{[R + S(1 + R)]^{1+\beta}} = K$$

where K varies, in our experimental series, from 0.3570 to 0.3947, the latter being the numerical value of the expression given in item (5) of this summary.

RÉSUMÉ (PARTIE I — SERUM)

1. 212 sérums normaux et pathologiques ont été fractionnés par la méthode de HOWE, au sulfate de sodium.

2. Une hypothèse d'équilibre est émise, en se basant sur l'existence d'une molécule de „protéine combinée".

3. Des séries d'expériences ont indiqué la présence d'albumine en excès dans les concentrations en équilibre.

4. Les auteurs donnent des équations qui servent à déterminer l'équilibre pour les teneurs Albumine-Globuline.

5. Le poids moléculaire de la molécule „sérum-protéine-combinée" hypothétique est estimé approximativement à 104,000.

6. Quelques résultats obtenus par ultracentrifugation sont comparés avec nos résultats.

RÉSUMÉ (PARTIE II — PLASMA)

1. 212 plasmas normaux et pathologiques (sang humain) ont été fractionnés par la méthode de HOWE au sulfate de sodium.

2. L'hypothèse d'équilibre émise par les auteurs pour le sérum est étendue au plasma.

3. L'équation d'équilibre établie donne une méthode pour désigner K comme une fonction mathématique de $R\left(=\frac{A}{G}\right)$ et $S\left(=\frac{A}{F}\right)$. Discussion de la relation entre K et la constante d'équilibre vraie.

4. On introduit les trajectoires orthogonales des courbes pour des valeurs égales de K.

5. La valeur maximum de K semble être

$$\frac{a^a \cdot (1-a)^{1-a} \cdot \beta^\beta}{(1+\beta)^{1+\beta}}$$

qui correspond à la valeur de K du sérum, si $\beta = 0$.

6. Discussion de la signification médicale de K dans les dernières phases de la maladie.

7. Le poids moléculaire de la molécule hypothétique „plasma-protéine" est estimé à environ 130,000.

8. Arbitrairement, on peut dire que les fractions d'albumine totale, de globuline totale et de fibrinogène, renferment chacune 16 g % d'azote.

D'après les considérations ci-dessus, on obtient approximativement:

$$a = 0.59 \text{ et } \beta = 0.068$$

et l'équation:

$$\frac{R^{a+\beta} \cdot S}{[R + S(1 + R)]^{1+\beta}} = K$$

où K varie dans nos séries d'expériences de 0.3570 à 0.3947. 0.3947 correspond à la valeur numérique de l'expression donnée au paragraphe 5 de ce résumé.

ZUSAMMENFASSUNG (TEIL I — SERUM)

1. 212 normale und pathologische Sera wurden nach der HOWE schen Natriumsulfatmethode fraktioniert.

References p. 176.

2. Unter Annahme der Existenz eines „kombinierten Eiweiss" Moleküls wurde eine Gleichgewichtshypothese aufgestellt.

3. Es wird gezeigt, dass unter gewissen Annahmen in unserer Versuchsreihe immer ein Albuminüberschuss über der Gleichgewichtskonzentration zu erkennen ist.

4. Alternative Gleichungen, die für ein Gleichgewicht über das gesamte Albumin-Globulingebiet gelten würden, werden gegeben; sie können aus den verfügbaren Daten nicht numerisch ausgewertet werden.

5. Das Molekulargewicht des hypothetischen „kombinierten Serumeiweiss" Moleküls wird auf ungefähr 104,000 geschätzt.

6. Einige Resultate von Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge werden mit unseren Ergebnissen verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG (TEIL II — PLASMA)

1. 212 normale und pathologische menschliche Blutplasmata wurden nach der HOWE schen Natriumsulfatmethode fraktioniert.

2. Die Gleichgewichtshypothese der Verfasser für Serum (die ein Serumeiweissmolekül einschliesst) wird auf Plasma erweitert.

3. Die auftretende Gleichgewichtsgleichung führt zu einer Methode K als mathematische Funktion von $R\left(=\frac{A}{G}\right)$ und $S\left(=\frac{A}{F}\right)$ darzustellen. Die Beziehung zwischen K und der wahren Gleichgewichtskonstante wird diskutiert.

4. Orthogonale Trajektorien zu den Kurven von gleichem K werden eingeführt.

5. Es wird gezeigt, dass der Maximumwert von K

$$\frac{\alpha^{\alpha}\cdot(1-\alpha)^{1-\alpha}\cdot\beta^{\beta}}{(1+\beta)^{1+\beta}}$$

beträgt, der zu dem entsprechenden Wert von K für Serum reduziert wird, wenn $\beta = 0$ wird.

6. Die klinische Bedeutung von K in den Endstadien von Krankheiten wird diskutiert.

7. Unter gewissen Annahmen wird das Gewicht des hypothetischen Plasma-eiweissmoleküls auf ungefähr 130,000 geschätzt.

8. Wir haben willkürlich angenommen, dass die Ganz-Albumin-, Ganz-Globulin- und Fibrinogenfraktionen alle 16 g % Stickstoff enthalten. Auf dieser Berechnungsgrundlage finden wir die Indizes $\alpha = 0.59$ und $\beta = 0.068$ angenähert; und die Gleichung

$$\frac{R^{\alpha+\beta}\cdot S}{[R+S(1+R)]^{1+\beta}} = K$$

wobei K in unserer Versuchsreihe von 0.3570 bis 0.3947 variiert, während der letztere Wert der numerische Wert in (5) dieser Zusammenfassung ist.

REFERENCES

1 V. G. HELLER AND H. PAUL, *J. Lab. Clin. Med.*, 19 (1934) 777.
2 M. M. WINTROBE AND J. W. LANDSBERG, *Am. J. Med. Sci.*, 189 (1935) 102.
3 P. E. HOWE, *J. Biol. Chem.*, 49 (1921) 93.
4 H. W. ROBINSON, J. W. PRICE AND C. G. HOGDEN, *J. Biol. Chem.*, 120 (1937) 481.
5 S. Y. WONG, *J. Biol. Chem.*, 55 (1923) 427.
6 R. MARKHAM, *Biochem. J.*, 36 (1942) 790.
7 J. P. PETERS AND D. D. VAN SLYKE, *Quantitative Clinical Chemistry — Methods*, (1932).
8 A. S. MCFARLANE, *Biochem. J.*, 29 (1935) 407, 660, 1175.
9 A. J. BLOCK, *J. Biol. Chem.*, 105 (1934) 455.
10 P. L. DU NOÜY, *Surface equilibrium of biological and organic colloids*, (1926).
11 E. J. COHN, J. L. ONCLEY, L. E. STRONG, W. L. HUGHES AND S. H. ARMSTRONG, *J. Clin. Invest.*, 23 (1944) 417.

[12] K. O. PEDERSEN, *Ultracentrifugal studies on serum and serum proteins*, Uppsala, (1945).
[13] T. SVEDBERG AND B. SJÖRGEN, *J. Am. Ch. Soc.*, 50 (1928) 3318.
[14] A. ROCHE AND J. BRACCO, *Compt. rend.*, 199 (1934) 98.
[15] G. S. ADAIR AND M. E. ROBINSON, *Biochem. J.*, 24 (1930) 1864.
[16] T. SVEDBERG AND K. O. PEDERSEN, *The Ultracentrifuge*, Oxford, (1940).

ACKNOWLEDGEMENT

We wish to thank the Committee of the Royal Asylum, Montrose, for the laboratory facilities kindly granted: also MR ARCHIBALD C. HARRIS, for his technical assistance throughout.

Received February 17th, 1947

LE GLOBUCID (N. D.)

ESSAIS D' IDENTITÉ ET DOSAGES

par

CARL STAINIER et CH. LAPIÈRE

Laboratoire d'analyse des médicaments
Université de Liège (Belgique)

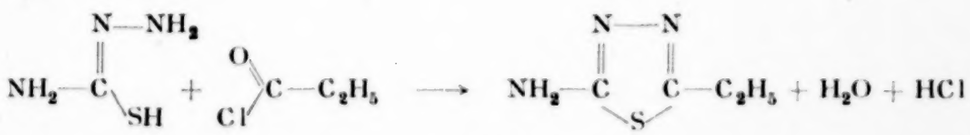
Pendant la guerre en 1940, le p-aminophénylsulfamido-éthylthiodiazol fut synthétisé et expérimenté par VONKENNEL et KIMMIG[11] sous le nom de VK 55.

En étudiant la série thiodiazolique, ces auteurs découvrirent au produit éthylé des propriétés bactériostatiques remarquables, comparables ou supérieures à celles du sulfathiazol: il serait même actif dans la gangrène gazeuse.

Les Usines Schering vendirent le produit en Allemagne sous le nom déposé de Globucid.

Le Globucid se prépare en copulant le p-acétylaminophénylsulfochlorure avec l'aminoéthylthiodiazol.

Ce dernier est obtenu par action de la thiosemicarbazide sur le chlorure de propionyle[12]:



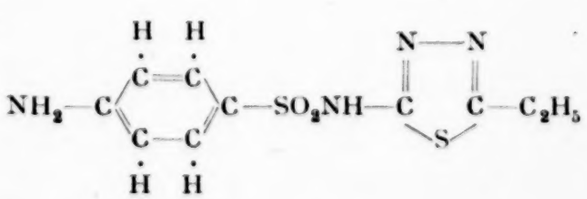
Dans un travail antérieur publié par l'un de nous[6], nous avons étudié toute une série de sulfamidés au point de vue analytique. Il nous a paru intéressant de soumettre le Globucid aux mêmes essais qualitatifs et quantitatifs.

Formule brute: $C_{10}H_{12}O_2N_4S_2$

C = 42.2% H = 4.25% O = 11.25% N = 19.7 S = 22.5%

Poids moléculaire: 284.25

Formule de structure:



Bibliographie p. 189.

Solubilités: 20° environ

Eau	1:4000
Alcool éthylique	1:40
Alcool méthylique	1:30
Acétone	1:10
Ether	1:1350
Chloroforme	1:2800
Benzène	1:20000

Soluble dans les acides minéraux et les bases alcalines dilués.

Point de fusion: 184–185°

Par chauffage vers 250° le produit se décompose et donne des vapeurs qui ont une réaction acide au tournesol. Elles sont constituées de SO_2, H_2S, NH_3, aniline et un produit qui précipite par le réactif de BOUCHARDAT.

Identification du groupement arylamine

5 ml de solution légèrement acide de Globucid sont additionnés de quelques gouttes de solution de nitrite de sodium à 10 %; on obtient une légère coloration jaune. Cette solution est additionnée de quelques ml de solution de β-naphtol à 1 % dans l'ammoniaque à 10 %; on obtient un précipité rouge orange, soluble en rouge sang dans la solution d'hydroxyde de sodium.

5 cg de Globucid sont agités avec le mélange de 2 ml d'eau et de 0.5 ml d'acide sulfurique à 10 %, et au filtrat on ajoute 2 gouttes de solution de $NaNO_2$ à 10 %. Après quelques instants on ajoute 10 cg d'iodure de potassium. Il se produit un précipité rouge orange. Le précipité se dissout par addition de 5 ml d'acide acétique glacial en donnant une solution rouge brun. Après un certain temps il se dépose des cristaux en aiguilles. Il y a formation d'un dérivé iodé, le radical aminé étant remplacé par un atome d'iode.

Quelques parcelles de Globucid humectées par deux gouttes de solution alcoolique de furfurol d'après EKKERT[4], ne donnent qu'une très faible coloration. Si cependant on emploie une solution de furfurol additionnée de 3 % d'acide tartrique[6], le produit se colore immédiatement en rouge éosine intense.

Le Globucid donne dans la réaction de WERNER à la p-diméthylaminobenzaldéhyde[13], une coloration jaune à faible dilution et un précipité de même couleur à forte concentration. Le précipité est soluble dans l'acide acétique glacial.

Par addition d'hypochlorite de sodium la solution aqueuse donne une coloration jaune.

5 ml de suspension de Globucid à 1 % dans l'eau sont additionnés de 0.5 ml d'eau phéniquée saturée; on porte à ébullition et on ajoute 2 gouttes de solution concentrée d'hypochlorite de sodium (5 % de chlore actif). Le liquide se colore en jaune pâle. Par agitation avec l'alcool amylique, ce dernier se colore en jaune rose et la solution aqueuse reste jaunâtre.

Bibliographie p. 189.

5 ml de solution de Globucid additionnés de 5 gouttes d'acide chlorhydrique à 25 % et de 5 gouttes de formol donnent un précipité blanc. Le précipité est soluble dans la solution d'hydroxyde de sodium. Il se dissout également par chauffage; cette solution laisse déposer par refroidissement un précipité cristallin. Sensibilité 1:5000.

Réactions dues à la présence d'un noyau benzène substitué

La solution de Globucid dans l'acide chlorhydrique 0.5 N, donne par addition d'eau de brome, un précipité blanc cristallin, en aiguilles. Sensibilité 1:10000.

2 ml de solution de Globucid dans l'acide chlorhydrique 1:2 donnent par addition de 0.5 ml de solution saturée d'iodate de potassium un précipité blanc (sensibilité 1:1000). Nous croyons pouvoir interpréter la réaction comme suit:

$$10\ HCl + 2\ HIO_3 \longrightarrow 2\ ICl + 4\ Cl_2 + 6\ H_2O$$

$$NH_2C_6H_4SO_2NH{-}C_2N_2S{-}C_2H_5 + 2\ ICl \longrightarrow NH_2C_6H_2I_2SO_2NH{-}C_2N_2S{-}C_2H_5 + 2\ HCl$$

Quelques mg de produit sont dissous dans 1 ml d'acide sulfurique concentré; on ajoute 1 à 2 gouttes d'acide nitrique pur. Il se produit une coloration jaune qui, par dilution, donne une solution jaune qui vire (selon la concentration en Globucid) au jaune bichromate ou au rouge par addition de solution d'hydroxyde de sodium.

Identification du soufre

La mise en évidence du soufre peut être faite à l'état de sulfure après une destruction de LASSEIGNE, ou à l'état de sulfate après destruction de la matière organique par le perhydrol en milieu chlorhydrique[8], par le permanganate en milieu alcalin[1], ou par fusion oxydante.

La fusion à l'hydroxyde de potassium transforme le soufre de la fonction sulfonamide en sulfite, identifiable au papier à l'iodate de potassium amidonné, et le soufre thiodiazolique en propylmercaptan, reconnaissable à son odeur, et en acide sulfhydrique, caractérisable au papier à l'acétate de plomb.

L'hydrogénation du Globucid par le zinc en milieu sulfurique transforme le soufre thiodiazolique en acide sulfhydrique[14].

Réactions de précipitation dues à la fonction sulfonamide

La solution aqueuse saturée de Globucid précipite par addition d'une solution à 1 % de nitrate d'argent. Le précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque, dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique dilué.

La solution aqueuse saturée donne par addition de solution de chlorure de mercure (II), un précipité blanc. Par addition d'une solution d'acétate de mercure (II), on n'obtient qu'une opalescence.

Bibliographie p. 189.

Si on opère la précipitation du Globucid par la solution à 15 % de sulfate de cuivre (II) ou la solution à 15% de nitrate de cobalt, d'après la technique de SAMPLE[9], on obtient avec:

1. Sulfate de cuivre: précipité vert olive qui se dépose en donnant un liquide vert jaune trouble et un précipité vert olive grumeleux.
2. Nitrate de cobalt: précipité rose violacé très pâle se déposant très lentement.

Le Globucid ne précipite pas par addition de réactif de NESSLER (différence avec la sulfanilamide).

Identification du groupement amino-éthyl-thiodiazol

Par hydrolyse acide le Globucid se dédouble en acide sulfanilique et amino-éthyl-thiodiazol.

0.5 g de Globucid sont chauffés pendant 30 minutes dans un matras surmonté d'un réfrigérant à reflux, avec 15 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le liquide obtenu est dilué de son volume d'eau, alcalinisé par le carbonate de sodium et extrait par l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther présente, après sublimation, les propriétés suivantes: P.F. = 190°.

Soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; entraînable à la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse précipite par l'acide picrique; le précipité est cristallin et se présente sous forme d'aiguilles.

Traité par l'anhydride acétique, il donne un dérivé acétylé cristallin. La solution aqueuse précipite par le chlorure de mercure (II) le réactif de NESSLER et l'eau de brome.

Par hydrogénation par le zinc en milieu sulfurique, il y a dégagement d'acide sulfhydrique.

Réactions de précipitation

Quelques cg de Globucid sont dissous dans 5 ml d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On ajoute 0.5 ml de solution à 10 % de bromate de potassium et on obtient un précipité brun sale virant plus ou moins rapidement au jaune ocre d'après la quantité de produit mis en oeuvre. Sensibilité 1:2000.

5 ml de solution de Globucid dans l'acide sulfurique à 10 % sont additionnés de 0.5 ml de réactif de BOUCHARDAT; on obtient un précipité cristallin en tablettes mordorées jaune brun. Sensibilité 1:5000. (Photo no. 1). Cette réaction fut déjà signalée par WOJAHN[14].

Dans les mêmes conditions, le réactif de DRAGENDORFF donne un précipité cristallin en rosaces (sensibilité 1:1000) et le réactif de MAYER un précipité blanc jaunâtre cristallin (sensibilité 1:100).

La solution dans l'acide nitrique à 10% de Globucid précipite par le réactif phosphomolybdique (sensibilité 1:1000) et la solution d'acide silicotungstique à 10 % (sensibilité 1:300). Ces précipités sont solubles à chaud.

Bibliographie p. 189.

Photo 1. Globucid précipité par le réactif de BOUCHARDAT

Photo 2. Bromoaurate de Globucid, conc. 1 : 150

Bibliographie p. 189.

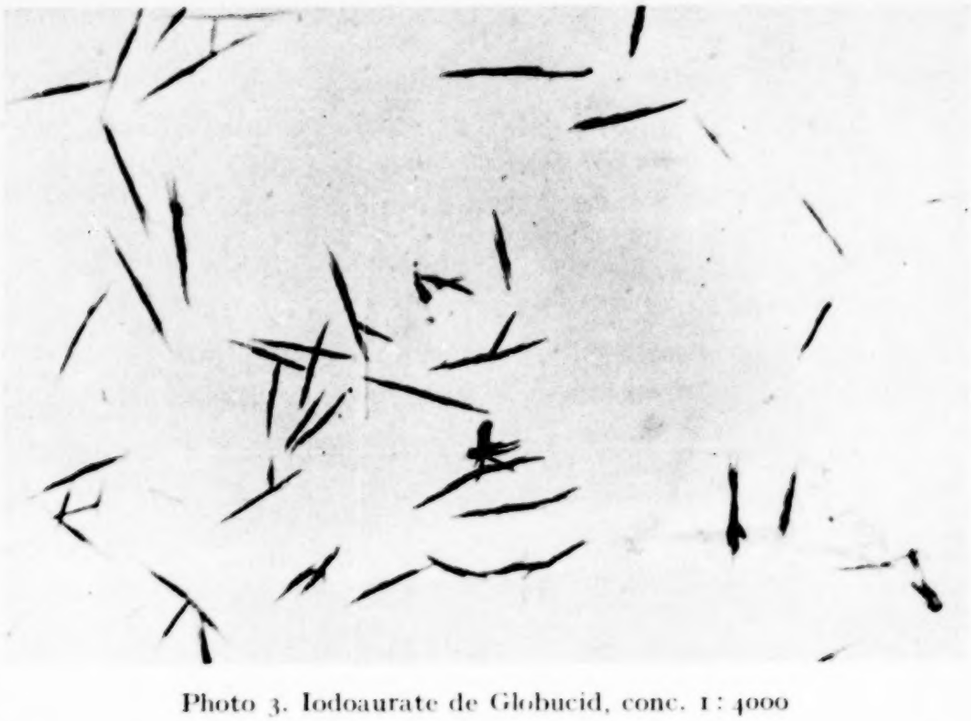


Photo 3. Iodoaurate de Globucid, conc. 1 : 4000

Photo 4. Iodoplatinate de Globucid, conc. 1 : 150

Bibliographie p. 189.

IDENTIFICATION MICROCHIMIQUE

1. *Bromoaurate de Globucid*

1 goutte de Globucid est additionnée de quelques cristaux de bromure de sodium et d'une goutte de solution de chlorure d'or; on obtient un précipité huileux qu cristallise très vite en donnant des formes représentées par la photo no. 2. Sensibilité 1:750.

2. *Iodoaurate de Globucid*

Si dans l'essai précédent on remplace le bromure de sodium par de l'iodure de sodium, on obtient un précipité cristallin immédiat en aiguilles: photo no. 3. Sensibilité 1:15000.

3. *Iodoplatinate de Globucid*

En remplaçant dans l'essai no. 2 le chlorure d'or par le chlorure de platine, on obtient un précipité huileux qui cristallise après un certain temps: photo no.4. Sensibilité: 1:150.

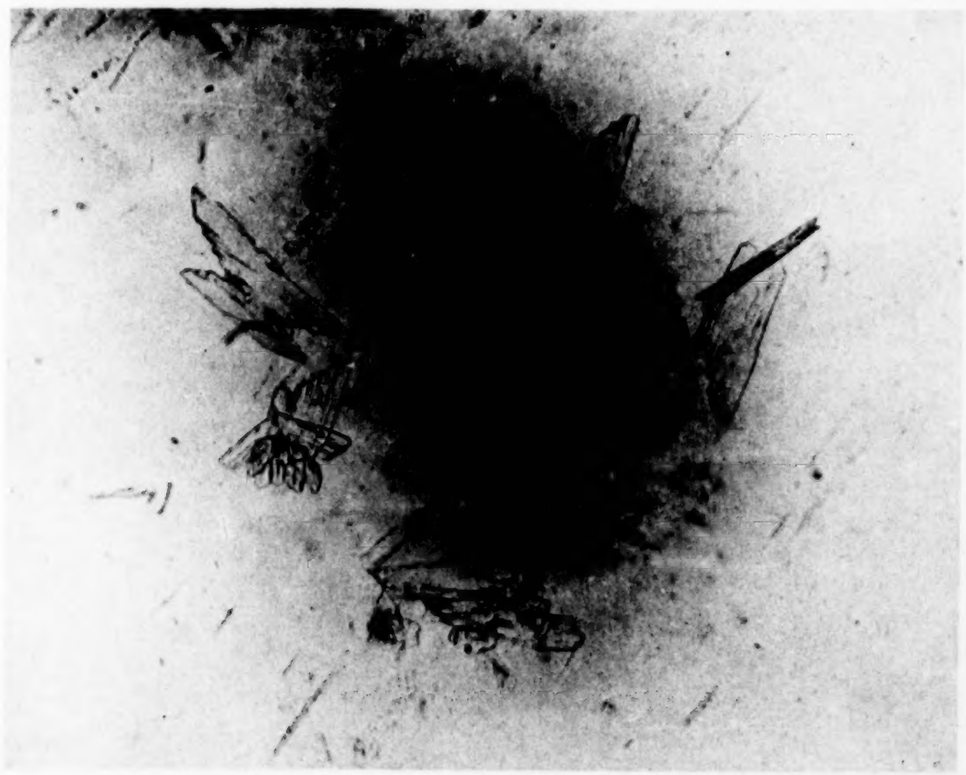


Photo 5. Reineckate de Globucid, conc. 1: 200

4. *Reineckate de Globucid*

Dans les mêmes conditions, la solution saturée de sel de REINECKE donne également un précipité cristallin: photo no 5. Sensibilité 1:2000.

Bibliographie p. 189.

PARTIE QUANTITATIVE

Dosage de l'Azote

Méthode de Dumas

Le dosage de l'azote d'après la méthode de DUMAS, semi-microméthode de BERGER[2], nous a donné 19.45 %. Le Globucid contient théoriquement 19.7 % d'azote.

Méthode de Kjeldahl

En faisant l'entraînement de l'ammoniaque formé au cours de la destruction, nous avons trouvé la moitié de la quantité théorique.

Globucid mis en oeuvre	Azote trouvé	Azote contenu dans le Globucid	%
0.0506	0.0049	0.00097	49.1 %
0.0598	0.00581	0.01178	49.3 %
0.0506	0.00497	0.00097	49.8 %

Nous avons tâché d'hydrogéner le produit avant la destruction par le zinc en milieu sulfurique ou de le réduire par l'acide iodhydrique d'après FRIEDRICH[5]; aucune technique n'a donné un résultat satisfaisant. Nous nous sommes donc tenus à la technique initiale en tenant compte du fait que les deux atomes d'azote contenus dans le noyau thiodiazol échappent au dosage. Cette méthode ne donne donc que 50 % de la quantité totale d'azote contenue dans la molécule.

Dosage acidimétrique de la fonction —SO_2NH—

Nous avons titré le Globucid par la solution 0.1 N d'hydroxyde de sodium. Son sel de sodium est neutre au rouge de crésol en milieu hydroalcoolique.

0.250 à 0.300 g de Globucid sont dissous dans 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0.1 N. On ajoute 10 ml d'alcool et on titre l'hydroxyde de sodium en excès au moyen de l'acide chlorhydrique 0.1 N en présence de rouge de crésol. Voici nos résultats:

Globucid mis en oeuvre	NaOH 0.1 N employée	Globucid trouvé
g 0.2842	9.95 ml	99.5 %
g 0.2842	10.00 ml	100 %
g 0.2842	9.95 ml	99.5 %
g 0.2902	10.2 ml	99.9 %
g 0.3119	11 ml	100.2 %

Bibliographie p. 189.

Dosage argentimétrique

Nous avons pensé à appliquer au Globucid le dosage argentimétrique mis au point précédemment pour le Dagénan[6]. La neutralisation du Globucid se fait néanmoins au rouge de crésol. Les résultats que nous avons obtenus par cette technique étaient toujours trop élevés, même en faisant varier les conditions d'acidité. Nous avons alors opéré comme suit:

Le Globucid est dissous dans 10 ml d'acide acétique à 30 %; on ajoute 25 ml de nitrate d'argent en solution 0.1 N et on complète à 100 ml; on filtre sur filtre taré, on prélève 50 ml de filtrat que l'on titre par le thiocyanate 0.1 N. Le précipité et le filtre sont ensuite lavés et les eaux de lavage sont réunies aux 50 ml de filtrat restants. Ce liquide est également titré par le thiocyanate 0.1 N. Le filtre et le précipité sont ensuite desséchés et pesés. Dans le précipité on effectue le dosage de l'argent après calcination.

Résultats.

Globucid mis en oeuvre = 0.1289 g.

NH_4SCN 0.1 N utilisé pour le titrage des 50 premiers ml de filtrat . .	10.1 ml
NH_4SCN 0.1 N utilisé pour le titrage des 50 ml de filtrat restants + les eaux de lavage	10.35 ml
Total:	20.45 ml

$AgNO_3$ 0.1 N fixé par le Globucid = 25 — 20.45 = 4.55 ml (théor. 4.53 ml).
Poids du précipité = 0.1779 g correspondant à 0.1293 g de Globucid.
L'argent contenu dans le précipité correspond à 4.5 ml NH_4SCN 0.1 N.
2nd essay.
Globucid mis en oeuvre = 0.1278 g.
ml $AgNO_3$ 0.1 N fixés après lavage = 4.45 ml (théor. 4.49 ml).
Poids du précipité = 0.1777 g correspondant à 0.1292 g de Globucid.
L'argent contenu dans le précipité correspond à 4.45 ml NH_4SCN 0.1 N.

Le dosage argentimétrique du Globucid est donc possible, à condition de laver le précipité et de titrer l'argent en excès sur tout le filtrat et les eaux de lavage réunis. Les deux titrages du premier essai prouvent que le dosage effectué sur une partie aliquote de filtrat n'est pas valable, un excès d'argent étant retenu par le précipité.

Dosage de la fonction aminée

Colorimétrie

La fonction aminée peut être dosée colorimétriquement d'après MARSHALL[7] ou photométriquement d'après DEROUAUX[3]. Cette méthode est appliquable aux petites quantités de produit et est surtout employée en chimie médicale.

Bibliographie p. 189.

Titrimétrie

Nous avons appliqué le titrage à la solution 0.1 M de nitrite de sodium. Nous avons appliqué la technique mentionnée par les „Ziekenhuis en Gemeenteapothekers"[16]. Le terme de la réaction est décelé à la touche au papier ozonoscopique. Les résultats sont satisfaisants mais la méthode présente les inconvénients inhérents à tous les dosages à la touche.

Dosage du soufre total

0.100 à 0.500 g de produit sont mélangés avec 3 g de mélange oxydant carbonate sodico-potassique/nitrate de potassium; on superpose une couche uniforme du même mélange, on chauffe sur petite flamme pendant 30 minutes, puis on augmente progressivement la flamme jusqu'à fusion complète de la masse. Le résidu de la fusion est repris par l'eau, la solution est acidulée et précipitée par le chlorure de baryum, comme d'habitude.

Globucid pesé	$BaSO_4$ pesé	Globucid trouvé
g 0.2125	g 0.3508	g 0.2136
g 0.1127	g 0.1840	g 0.1121

Dosage du soufre thiodiazolique

Sachant que le soufre thiodiazolique donne de l'acide sulfhydrique par hydrogénation, nous avons tâché de mettre cette propriété à profit pour son dosage. Les deux conditions à réaliser pour arriver à de bons résultats sont:

1. la transformation quantitative du soufre thiodiazolique en acide sulfhydrique.
2. l'absorption complète de l'acide sulfhydrique formé en vue de son dosage.

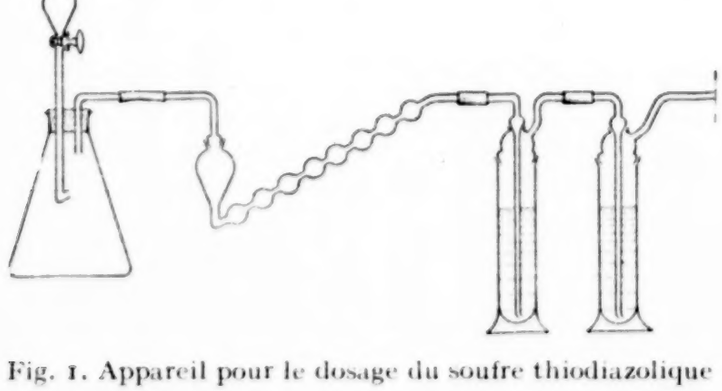


Fig. 1. Appareil pour le dosage du soufre thiodiazolique

Après quelques tâtonnements, nous avons employé l'appareil représenté à la figure ci-dessus et la technique suivante:

L'absorbeur à boules et le premier laveur contiennent de l'eau de brome saturée. Le second laveur contient une solution d'hydroxyde de sodium à 30 %.

Bibliographie p. 189.

0.100 à 0.200 g de Globucid sont introduits dans le matras d'ERLENMEYER avec 1 g de zinc par cg de produit.

Dans l'ampoule a brome on place 5 ml d'acide chlorhydrique à 25 % par cg de Globucid mis en oeuvre. On raccorde le matras aux absorbeurs et on laisse couler l'acide goutte à goutte dans le matras. Quand tout l'acide est introduit et le dégagement d'hydrogène et d'acide sulfhydrique est ralenti, on chauffe progressivement le contenu du matras jusqu'à ébullition. A ce moment, on ouvre avec précaution le robinet de l'ampoule à brome et on arrête le chauffage.

L'acide sulfhydrique a été transformé en acide sulfurique dans les deux premiers absorbeurs; le second flacon de DRECHSEL, contenant la solution de soude retient les vapeurs de brome. On transvase quantitativement le contenu des deux premiers laveurs dans un vase de Berlin, on les rince à l'eau distillée et les eaux de lavage sont réunies aux solutions bromées. On porte le contenu du vase de Berlin à ébullition jusqu'à disparition du brome et on opère la précipitation du sulfate de baryum comme d'habitude:

Globucid mis en oeuvre	$BaSO_4$ pesé	Globucid trouvé	%
g 0.1738	g 0.1394	g 0.1700	97.8
g 0.1421	g 0.1141	g 0.1391	97.9
g 0.1293	g 0.1051	g 0.1281	99

Dosage bromométrique

Nous avons appliqué au Globucid le dosage bromométrique de SCHULECK[10] Le Globucid donne un dérivé dibromé. Il y a donc utilisation de 4 atomes de brome dans la réaction. Contrairement à WOJAHN[15], nous avons trouvé des résultats exacts.

Globucid pesé	$NaBrO_3$ 0.1 N utilisé	Globucid trouvé	%
g 00.050	ml 13.62	g 0.0966	100.7
g 0.1187	ml 16.86	g 0.1197	100.9
g 0.1273	ml 17.01	g 0.12725	99.8
g 0.12045	ml 17	g 0.1207	100.2

RÉSUMÉ

Cette étude analytique du Globucid comporte:

1. La détermination des constantes physiques, point de fusion et solubilités du composé.

2. L'identification des différentes fonctions, arylamine, benzène substitué, sulfonamide et la mise en évidence de l'aminoéthylthiodiazol par des réactions de coloration et de précipitation, ainsi qu'un certain nombre de réactions de précipitation et de réactions microchimiques du Globucid lui-même.

Bibliographie p. 189.

3. Une partie quantitative : dosage de l'azote total et de l'azote thiodiazolique par différence, dosage de l'azote aminé, dosages acidimétrique et argentimétrique de la fonction sulfonamide, dosage du soufre total et du soufre thiodiazolique et enfin le dosage bromométrique du Globucid.

SUMMARY

This analytical study of Globucid (sulphanilaminoethylthiodiazole) comprises:

1. The determination of physical constants, melting-point and solubilities, of the compound.

2. The identification of the different functional groups, arylamine, substituted benzene, sulphonamide and tests for aminoethylthiodiazole by colour and precipitation reactions, as well as a number of precipitation and microchemical reactions of Globucid itself.

3. A quantitative section: determination of total nitrogen and thiodiazole nitrogen by difference, determination of amino nitrogen, acidimetric and argentometric determination of the sulphonamide groups, determination of total sulphur and thiodiazole sulphur and finally bromometric assay of Globucid.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende analytische Untersuchung des Globucids enthält:

1. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten, des Schmelzpunktes und der Löslichkeit der Verbindung.

2. Die Identifizierung der verschiedenen Funktionen, Arylamin, substituiertes Benzol, Sulfonamid sowie den Nachweis von Aminoaethylthiodiazol durch Farb- und Niederschlagsreaktionen, und ausserdem einige Niederschlagsreaktionen und mikrochemische Reaktionen des Globucids selbst.

3. Einen quantitativen Teil: Bestimmung des Gesamtstickstoffs und des Thiodiazolstickstoffs, Bestimmung des Aminstickstoffs, azidimetrische und argentimetrische Bestimmung der Sulfonamidfunktion, Bestimmung des Gesamtschwefels und des Thiodiazolschwefels und schliesslich die bromometrische Bestimmung des Globucids.

BIBLIOGRAPHIE

1 N. L. Allport, *Quart. Journ. Pharm. Pharmacol.*, 9 (1936) 560.
2 H. Berger, *J. pr. Ch.*, (2) 127 (1930) 1.
3 G. Derouaux, *Arch. intern. Pharmacodynamie*, 68 (1942) 35.
4 L. Ekkert, *Pharm. Zentralh.*, 69 (1928) 34.
5 A. Friedrich, *Z. physiol. Ch.*, 216 (1933) 68.
6 C. Lapière, *J. pharm. Belg.*, 9–10 (1946) 212.
7 E. K. Marshall, *J. Biol. Ch.*, 122 (1937) 263.
8 G. V. Miko, *Pharm. Zentralh.*, 80 (1939) 198.
9 A. B. Sample, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 3.
10 E. Schuleck und Boldiszar, *Z. anal. Ch.*, 108 (1937) 396.
11 Vonkennel, Kort und Kimmig, *Z. klin. Med.*, 138 (1940) 695.
12 Vonkennel und Kimmig, *Klin. Wochschr.*, 1 (1941) 2.
13 A. E. Werner, *Lancet*, 236 (1939) 18.
14 H. Wojahn, *Deut. Apoth. Ztg.*, 57 (1942) 239.
15 H. Wojahn, *Arch. Pharm.*, 281 (1943) 124.
16 Ziekenhuis en Gemeenteapothekers, *Pharm. Tijdschr.*, 7 (1929) 110.

Reçu le 20 janvier 1947

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF AN INORGANIC SEMI-QUANTITATIVE METHOD OF ANALYSIS: ANALYSIS OF CHROMIUM AND NICKEL

by

PAUL E. WENGER, D. MONNIER, AND Y. RUSCONI
Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université de Genève, (Suisse)

I. GENERAL CONSIDERATIONS

In a previous communication* we have given a preliminary description of a semi-quantitative method of inorganic analysis, and have applied this procedure to the determination of copper. We will here briefly recapitulate the principle of the method. The systematic and thorough study of new analytical reagents, such as have been published in the Second Report of the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents of the International Union of Chemistry, has lead us to the view that it should be possible to establish, in a certain number of cases at least, rapid semi-quantitative methods of determination, by making use, for one and the same element, of several of the recommended reagents. In order to have at our disposal an even wider field, we have also employed the reagents listed in the First Report of the above-mentioned Commitee.

By the dilution of a known solution of the desired element, one determines the limit of sensitivity of the reagents, the choice of which has been guided by the fact that they must present a sufficiently selective character. One can thus, by calculation from the values obtained, established tables which give directly the percentage of the limit being determined.

Since this work, we have pursued our researches in the semi-quantitative field and have applied this procedure to the determination of chromium, nickel, bismuth, molybdenum and manganese. The results obtained are, in the majority of cases, very satisfactory, provided always that notice is taken of a certain number of remarks made in the course of the present report.

The determination of the limit of sensitivity of the reagents must be made with the greatest care, since it serves for the establishment of calibration tables and hence determines the accuracy of all subsequent analyses. The values of the limiting sensitivities given in the literature, although in general reliable, cannot be considered as absolute. They vary from one publication to another, which is easily explained since a number of factors are able to modify the value of this limit.

---

* P. WENGER, D. MONNIER and Y. RUSCONI, *Helv.*, 219 (1946) 1698.

Thus, for example, the volume of a drop is often taken as being 0.03 ml; it is clearly an approximate value which varies appreciably from one pipette to another and, for a given pipette, with the inclination which is given to it. On the other hand when working on drop plates the dimension and the colour of these play a not negligible rôle in the evaluation of the colour. If the determination is carried out on filter paper values are obtained which vary with the nature of the filter and the dimension of its pores. It is also necessary to take into account the degree of clarity, the angle at which the colour and the precipitate are observed, the weather and the personal coefficient of the observer. All these causes of variation can easily be eliminated by the same person carrying out the determination of the limit of sensitivity and the analyses of the unknown, with the same apparatus and under the same conditions. In doing this, the values given in the literature can be used as a first approximation. In the same way, it is preferable for each analyst to establish for himself the calibration tables, which we give below for chromium and nickel as a working guide.

The choice of these reagents (3 to 4 if possible) requires minute study and must fulfil several requirements. This choice permits, above all, avoiding the action of interfering ions. For this reason it is desirable that at least two of the reactions do not suffer interference from the same foreign ion.

It is also necessary that the limit of sensitivity be easy to determine, which is not always the case, particularly when the reagent itself possesses a colour. Finally, it is necessary to choose reactions which are readily employed, require the minimum of manipulation and are reasonably stable in solution.

This method of semi-quantitative analysis presents a number of advantages:

1. It is rapid; when the reagents have been prepared and the calibration tables prepared, the analysis can be carried out in a quarter of an hour (excluding the preliminary solution of the sample).

2. The employment of several reagents permit a check of the results obtained, and a determination of the order of the magnitude of the error.

3. A preliminary qualitative analysis is not necessary, since if there are any interfering ions the employment of such reagents will give different results. The analysis may be considered acceptable if two of the reagents give concordant results.

4. The apparatus is extremely simple and inexpensive; it comprises some pipettes, drop plates, filter paper and graduated flasks.

As with all methods, this type of determination presents certain difficulties. Thus, it is very difficult to find reagents sufficiently selective for the analysis to be possible in the presence of any foreign ion whatever. Under these circumstances a preliminary separation is necessary. Moreover, when the percentage of the element being determined is high, the results are very approximate, the error being 10 to 15 % and even more. By contrast, for quantities less than 1 %, the determination is very often quantitative.

II. SEMI-QUANTITATIVE ANALYSIS OF CHROMIUM

The chromium must be in solution in the form of chromate anions, CrO_4^{-2}.

Reagents:

1. Gum guaiacum* (1 % in ethyl alcohol) gives a blue precipitate.
2. Strychnine (1 % in 35N sulphuric acid)gives a rose colour.
3. Diphenylcarbazide (0.25 % in a mixture 1/1 acetone-water) gives a violet colour.

All the reactions are carried out on drop plates. The reagents are stable for several days.

Establishment of a reference system

Starting from a standard solution of potassium dichromate containing 0.1 g/l of chromium, Cr, we prepare two solutions; one containing 0.000125 g/l of chromium (solution E), the other 0.00125 g/l of chromium (solution D).

For the determination of the limit of detection of diphenylcarbazide, we use solution E in the following manner: in cup No. 1 of the drop plate are placed one drop of solution E and 9 drops of water; this new solution is described as E_1. In cup No. 2 of the drop plate are placed two drops of solution E and 8 drops of water; this new solution is described as E_2. In cup No. 3 of the drop plate are placed three drops of solution E and 7 drops of water; this new solution is described as E_3; etc. In cup No. 10 of the drop plate are placed 10 drops of solution E and no water; this new solution is described as E_{10}.

To each cup are added one drop of dilute sulphuric acid and one drop of diphenylcarbazide. The violet colour is not visible in the 4 first cups but appears in cup No. 5. The limit of detection of this reagent is, therefore, given by solution E_5.

The limit of detection of the gum guaiacum is determined in an identical manner, by using solution D. (A more concentrated solution is employed because the sensitivity of this reagent is less than that of the preceding one.) The dilution is effected in the cups (D_1, D_2 . . . D_{10}) and to each is added one drop of concentrated sulphuric acid and one drop of the solution of the resin. A blue precipitate is observed in cup No. 5 (solution D_5).

With regard to strychnine, account must be taken of the fact the reaction only takes place in concentrated sulphuric acid medium. In order to avoid dilution one drop is taken of solution D_1, D_2 . . . D_{10}, and the test is carried out with one drop of the solution of strychnine on a second drop plate. The limit is obtained with solution D_5.

Note. For the determination of these limits, it is necessary that the last ones be obtained with the solutions 5, 6, 7, 8, 9 or 10 since, as can be seen by consulting the tables and Figure 1, the values obtained for the dilutions 1, 2, 3 are too approximate.

* In general, we refer the reader to the two reports of the Commission on New Analytical Reagents . . . *loc. cit.*, for the formula and constitution of the reagents and for their method of preparation.

The above results permit the establishment, by a simple calculation, of a system of references. This is done according to the following procedure: the starting solution contains 0.1 g/l of chromium. By dilution there are obtained on the one hand the solutions E, then E_1, E_2 ... E_{10}, on the other hand the solution D, then D_1, D_2 ... D_{10}.

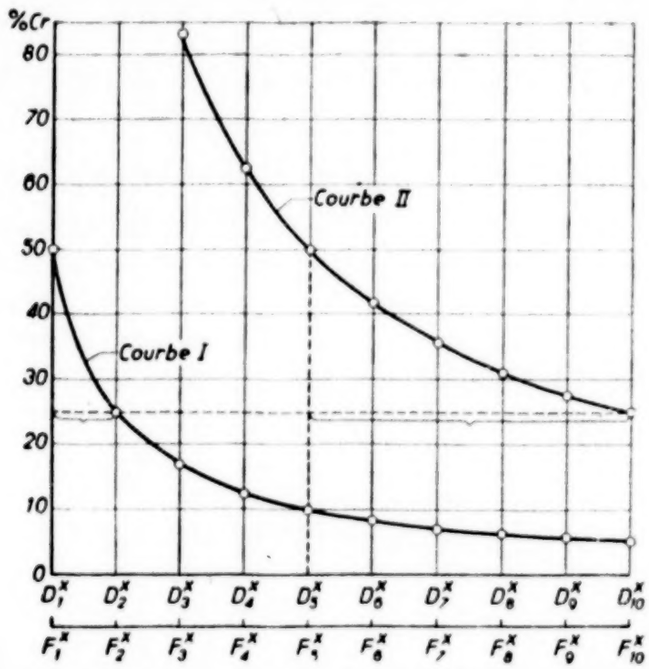


Fig. 1. Curves enabling the percentage of chromium to be determined from the limit of detection. Curve I corresponds to Table D^x, Curve II corresponds to Table F^x.

Let us now suppose that we start with a solution containing 0.1 g/l of a sample whose chromium content is unknown. We can prepare solutions corresponding to those used in the case of pure chromium. These are called E_1^x, E_2^x, ... E_{10}^x, D_1^x ... etc. If, in determining the limit of detection with diphenylcarbazide we find this, not for E_5, but, for example, for E_{10}^x, we deduce from this that this sample contains 50 % of chromium, since the solution limit is only half as dilute as that containing 100 % chromium. It is possible to calculate by analogous reasoning to what percentage of chromium dilutions E_1^x ... E_{10}^x and D_1^x ... D_{10}^x etc. correspond.

TABLE E^x

0.000125 g/l of sample

	E_1^x	E_2^x	E_3^x	E_4^x	E_5^x	E_6^x	E_7^x	E_8^x	E_9^x	E_{10}^x
Diphenyl-carbazide	—	—	—	—	100	83.3	71.4	62.5	55.6	50
Gum guaiacum	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Strychnine	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLE D^x

0.00125 g/l of sample

	D_1^x	D_2^x	D_3^x	D_4^x	D_5^x	D_6^x	D_7^x	D_8^x	D_9^x	D_{10}^x
Diphenyl carbazide	50	25	16.7	12.5	10	8.3	7.1	6.3	5.6	5
Gum guaiacum	—	—	—	—	100	83.3	71.4	62.5	55.6	50
Strychnine	—	—	—	—	100	83.3	71.4	62.5	55.6	50

The chromium content in the sample is directly given by the solution which corresponds to the limit of detection. The above tables must be extended since they do not give all the percentages of chromium. It is easy to establish, by calculation, by starting with other dilutions, tables for any content of chromium (equal to or greater than the limit of detection). For solutions containing respectively 0.01, 0.1 and 1 gramme per litre of sample (solutions C^x, B^x and A^x) we have:

TABLE C^x

0.01 g/l of sample

	C_1^x	C_2^x	C_3^x	C_4^x	C_5^x	C_6^x	C_7^x	C_8^x	C_9^x	C_{10}^x
Diphenyl-carbazide	6.3	3.1	2.1	1.6	1.3	1.0	0.89	0.78	0.69	0.63
Gum guaiacum	62.5	31.3	20.8	15.6	12.5	10.4	8.9	7.8	6.9	6.3
Strychnine	62.5	31.3	20.8	15.6	12.5	10.4	8.9	7.8	6.9	6.3

TABLE B^x

0.1 g/l of sample

	B_1^x	B_2^x	B_3^x	B_4^x	B_5^x	B_6^x	B_7^x	B_8^x	B_9^x	B_{10}^x
Diphenyl-carbazide	0.63	0.31	0.21	0.16	0.13	0.10	0.089	0.078	0.069	0.063
Gum guaiacum	6.3	3.1	2.1	1.6	1.3	1.0	0.89	0.78	0.69	0.63
Strychnine	6.3	3.1	2.1	1.6	1.3	1.0	0.89	0.78	0.69	0.63

TABLE A^x

1 g/l of sample

	A_1^x	A_2^x	A_3^x	A_4^x	A_5^x	A_6^x	A_7^x	A_8^x	A_9^x	A_{10}^x
Diphenyl-carbazide	0.063	0.031	0.021	0.016	0.013	0.010	0.009	0.008	0.007	0.006
Gum guaiacum	0.63	0.31	0.21	0.16	0.13	0.10	0.089	0.078	0.069	0.063
Strychnine	0.63	0.31	0.21	0.16	0.13	0.10	0.089	0.078	0.069	0.063

If we have to determine by means of diphenylcarbazide a substance of which the chromium content is between 25 and 50 % (Table D^x) the results obtained are only approximate; but even here, it is possible to improve matters by using dilutions such that the limit of detection is arrived at not only in the first cups, but in the cups 5, 6, 7, 8, 9 or 10 (see Figure 1).

In the present case, we choose a solution containing 0.000250 g/l of sample (solution F^x).

TABLE F^x

	F_1^x	F_2^x	F_3^x	F_4^x	F_5^x	F_6^x	F_7^x	F_8^x	F_9^x	F_{10}^x
Diphenyl-carbazide	—	—	83.3	62.5	50	41.7	35.7	31.3	27.8	25

The precision of the results can also be increased by working with a total of 20 drops instead of 10, provided, however, that the determination of the limit is still possible (Figure 1).

In spite of the good selectivity of the reagents certain foreign ions render the determination impossible without a preliminary separation: such as, for example, copper, arsenic, antimony, tin, and vanadium. The analysis can be carried out in the presence of iron if it is there in not too great a quantity. In sulphuric acid solution it does not interfere with the diphenylcarbazide test and it can be masked by sodium fluoride in the gum guaiacum test. The strychnine test cannot be employed since the presence of iron diminishes the sensitivity of the reaction.

Analysis of chromium alloy: Composition of the alloy: Cr 0.2 %, C 0.3 %, Si 0.4 %, Mn 1.1 %, Fe: remainder.

Procedure, this comprises 4 operations:

1. Weighing;
2. Dissolving and oxidation to chromate;
3. Determination of the limit of detection by successive dilutions;
4. Determination of the chromium content of the sample, by means of the tables and consideration of the various results obtained.

0.1 g of the sample is weighed with a precision of about 1 %, dissolved in as little aqua regia as possible, evaporated to dryness and the residue dissolved in dilute nitric acid. The solution is neutralised with sodium hydroxide, solid sodium peroxide is added and the solution boiled until the excess of peroxide has been completely decomposed. The liquid is filtered and the filtrate collected in a calibrated flask and diluted to 1.000 ml by the addition of distilled water. This is the type solution, from which solutions A^x and B^x are prepared.

With gum guaiacum (solution A^x) the precipitate appears in cup 4 (A_4^x) and is not visible in cup 3 (A_3^x). From table A^x it is deduced that the chromium content of the alloy is between 0.16 and 0.21 %.

With diphenylcarbazide (solution B^x) no colour is produced by solution B_2^x, but

appears in cup 3 (B_3^x) which corresponds (table B^x) to a chromium content between 0.21 % and 0.31 %.

The test is impossible with strychnine, since traces of Fe remain in solution.

The chromium content of the alloy is therefore between 0.16 and 0.31 %, the mean being 0.23 %.

III. SEMI-QUANTITATIVE ANALYSIS OF NICKEL

Reagents:

1. Cyclohexanedionedioxime (saturated solution in ethyl alcohol) gives a rose coloured precipitate, in the presence of zinc sulphate (50 % aqueous solution).

2. Rubeanic acid (saturated solution in ethyl alcohol) gives a blue coloration.

3. Diammonium tetrathiocyanatomercurate (solution of 2.7 g of mercuric chloride + 3 g of ammonium thiocyanate in 100 ml of water + zinc sulphate (10 % aqueous solution)) gives a greenish precipitate.

Establishment of a reference system

A standard solution of nickel sulphate ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) containing 0.1 % of nickel is diluted until the limit of detection is reached.

Reaction 1 (cyclohexanedionedioxime).

The standard solutions of decreasing concentration (total volume 10 drops) are placed in 10 cups of the drop plate, by the same technique as employed in the case of chromium.

Then to each cup are added one drop of zinc sulphate solution, one drop of reagent and one drop of concentrated ammonia. In the presence of nickel there is produced a rose coloured precipitate.

Limit obtained: F_4 (solution 0.0001 %).

The table below presents another type of lay-out, allowing a direct reading of the nickel content (one table per reagent).

TABLE I
cyclohexanedionedioxime

H_2O drops	Ni drops	A^x 0.1 % solution	B^x 0.01 % solution	C^x 0.001 % solution	D^x 0.0005 % solution	E^x 0.0002 % solution	F^x 0.0001 % solution
9	1	0.4	4.0	40	80		
8	2	0.2	2.0	20	40	100	
7	3	0.13	1.3	13.3	26.6	66.6	
6	4	0.1	1.0	10	20	50	100
5	5	0.08	0.8	8	16	40	80
4	6	0.07	0.7	6.6	13.3	33.3	66.6
3	7	0.06	0.6	5.7	11.4	28.6	57.1
2	8	0.05	0.5	5.0	10	25	50
1	9		0.44	4.4	8.8	22.2	44.4
0	10		0.4	4.0	8.0	20	40

Remarks: The addition of Zn^{++} eliminates interference from this element. We have, in fact, found an increase in sensitivity in its presence. On the other hand, it is advantageous to effect a preliminary separation of the nickel by formation of the soluble complex amine, particularly in the presence of large amounts of iron (see determination of Ni-Cr in a steel, later).

The iron can alternatively be masked by the fluoride anion.

It should also be noted that copper interferes when present in large amounts.

Reaction 2 (rubeanic acid).

This reaction is carried out on filter paper (LOUIS SCHLEIFFER No. 576, 5.5 cm diam).

The procedure is by successive dilutions in cups in the drop plate, as in the previous case.

One drop from each of the solutions is placed on a filter paper impregnated with rubeanic acid and dried, then exposed to the vapours of ammonia and allowed to dry for 5 minutes. A blue stain indicates nickel. In the case of low concentrations of nickel a blue ring is formed.

Limit obtained: F_4 (0.0001 % solution).

TABLE II
rubeanic acid

Ni drops	A^x 0.1 % solution	B^x 0.01 %	C^x 0.001 %	D^x 0.0005 %	E^x 0.0002 %	F^x 0.0001 %
1	0.4	4.0	40.0	80		
2	0.2	2.0	20.0	40	100	
3	0.13	1.3	13.3	26.6	66.6	
4	0.1	1.0	10.0	20	50	100
5	0.08	0.8	8.0	16	40	80
6	0.07	0.7	6.6	13.3	33.3	66.6
7	0.06	0.6	5.7	11.4	28.6	57
8	0.05	0.5	5.0	10	25	50
9		0.44	4.4	8.8	22.2	44.4
10		0.4	4.0	8.0	20	40

Remarks: As in the case of the previous reaction, it is often preferable to separate the nickel by ammonium hydroxide (particularly in the presence of iron). Copper and cobalt also give the reaction.

Reaction 3 (diammonium tetrathiocyanatomercurate + Zn^{++}).

10 successive dilutions are carried out on a drop plate (see above). To these solutions are added one drop of 10 % zinc sulphate solution and one drop of a solution of diammonium tetrathiocyanatomercurate. There is formed slowly, in the

presence of nickel, a greenish precipitate (up to about 15 minutes should be allowed).

Limit obtained: E_3 (0.01 % solution).

TABLE III

diammonium tetrathiocyanatomercurate + Zn^{++}

Ni drops	A^x 0.1 % sol.	B^x 0.08 %	C^x 0.04 %	D^x 0.02 %	E^x 0.01 %
1	30	37.5	75		
2	15	18.7	37.5	75	
3	10	12.5	25	50	100
4	7.5	9.5	18.7	37.5	75
5	6	7.5	15	30	60
6	5	6.25	12.5	25	50
7	4.3	5.4	10.75	21.5	43
8	3.75	4.75	9.4	18.7	37.5
9	3.33	4.25	8.3	16.6	33.3
10	3	3.75	7.5	15	30

Remarks: Copper, cobalt and iron react and interfere. The iron may be eliminated by ammonium hydroxide.

Analysis of nickel alloy: composition of the alloy: Ni 30.5 %, Fe 69.5 %.

1. Assay by cyclohexanedionedioxime (see Table I). The assay is carried out with solution C (0.001 %).

Results obtained: C_2^x reaction positive (more than 20 % of nickel), C_1^x reaction negative (less than 40 % of nickel).

The nickel content of the alloy is, therefore, between 20 and 40 %. Closer figures may be obtained by using a solution of different dilution, for example, solution E (0.0002 %). The limit of detection is found to be between 7 and 6 drops, i.e., between 28.5 and 33.3 %.

2. Assay by rubeanic acid (see Table 2). Solution C (0.001 %) is first used and then solution E (0.0002 %), the results obtained being similar to that of the preceding assay. The nickel content is between 25.5 and 33.3 %.

3. Assay by diammonium tetrathiocyanatomercurate (see Table 3). Solution E (0.01 %) is used and the limit lies between E_{10}^x (more than 10 %) and E_9^x (less than 33.3 %). Then the solution is dilute and the assay is carried out with solution D (0.02 %): D_5^x reaction positive (more than 30 %), D_4^x reaction negative (less than 37.5 %).

IV. DETERMINATION OF CHROMIUM AND NICKEL IN A STEEL

To complete the preceding investigations, we have endeavoured to determine, in a similar alloy, the content of chromium and of nickel by the method described below.

Composition of the alloy:
8.6 % of nickel
18.5 % of chromium
0.7 % of silicon
iron: remainder.

0.1 g of the sample, weighed to about 1 %, is dissolved in aqua regia, the solution evaporated to dryness, and the residue taken up with dilute nitric acid. The solution is neutralised with sodium hydroxide and solid sodium peroxide added. The excess of peroxide is destroyed by boiling and the solution is then filtered.

For determination of the chromium, the filtrate is transferred to a graduated flask and diluted to 1.000 ml with distilled water. From this solution, solutions C^x and D^x are prepared.

Reaction with diphenylcarbazide: solution D_4^x gives the limit of detection, hence the chromium content is between 12.5 and 16.7 %.

Reaction with gum guaiacum: solution C_4^x gives the limit of detection. The chromium content is between 15.6 and 20.8 %.

Reaction with strychnine: solution C_4 gives the limit of detection, hence the chromium content is between 13.5 and 15.6 %.

The chromium content of the alloy, therefore, lies between 12.5 and 20.8 %, with a mean value of 17 %.

For the determination of nickel, the precipitate of the hydroxides is dissolved in dilute nitric acid. The solution is treated with ammonia; the iron is precipitated while nickel remains in solution in the form of the complex amine. The solution is filtered and diluted to a litre in a graduated flask (0.01 % solution). The following assays are then carried out:

1. Assay with cyclohexanedionedioxime (see Table I). The reaction is still distinct with B_1^x, from which the alloy contains more than 4 % of nickel.

Tests are then carried out with a solution diluted twentyfold, solution D (0.0005 %); the limit of detection is then found to be between D_{10}^x (more than 8 % and D_9^x (less than 8.8 %).

2. Assay by rubeanic acid (see Table II). Identical results are obtained. The percentage of nickel in the alloy therefore lies between 8 and 8.8 %.

After giving the principle of this method and several examples of its application, we think the reader will appreciate the value of such assays for the rapid control of alloys and various industrial products whether solid or liquid.

In addition, this semi-quantitative method has a great advantage of being carried out easily, where there are limited facilities, with the most simple of apparatus. It presents great flexibility; thus in the above examples, we have established the analysis in the most general case, the reagents chosen being as selective as possible, if not the best. But if it had been necessary, for example, to establish a reference system for an alloy whose composition had been qualitatively determined and where there were, in this case, only several interfering ions, our choice would probably have been different. We should have been able to employ reagents which were

less selective but more sensitive and with a greater factor of visibility, which would have increased the precision of the method.

We hope to publish, at a later date, results obtained with other ions but even now we think it advisable to warn the chemist that although this method is capable of being applied in a very wide field it will not always give accurate results. It should be reserved, in the first place, for the determination of the constituents of a substance which are presents only in small amounts. Under these circumstances the analysis may be considered as quantitative.

SUMMARY

The authors propose a new semi-quantitative method of analysis, simple and very rapid, based on the use of sensitive and specific organic reagents, by determination of the limit of detection of the reaction.

Two methods are described:

1. Determination of chromium by use of the following reagents: gum guaiacum, strychnine or diphenylcarbazide.
2. Determination of nickel by means of cyclohexanedionedioxime, rubeanic acid or diammonium tetrathiocyanatomercurate.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une nouvelle méthode semi-quantitative, simple et très rapide, basée sur l'emploi de réactifs organiques, sensibles et spécifiques, par détermination de la limite de perceptibilité de la réaction.

Deux procédés sont décrits:

1, Dosage du chrome, à l'aide des réactifs suivants: résine de gaïac, strychnine ou diphénylcarbazide.
2. Dosage du nickel, à l'aide de: cyclohexanedionedioxime, acide rubéanique ou tétrathiocyanatomercurate diammonique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen eine neue semiquantitative, einfache und sehr schnelle Methode vor, um die Wahrnehmbarkeitsgrenze einer Reaktion zu bestimmen. Diese Methode beruht auf der Verwendung von empfindlichen und spezifischen organischen Reagenzien.

Zwei Verfahren werden beschrieben:

1. Chrombestimmung, mit Hilfe volgender Reagenzien: Guajakharz, Strychnin oder Diphenylcarbazid.
2. Nickelbestimmung, mittels: Zyklohexandiondioxym, Rubeansäure oder Diammoniumrhodanidomercurat.

Received February 12th, 1947

SUR UNE STILLIRÉACTION DU COBALT

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

GÉNÉRALITÉS

Pendant huit années consécutives, j'ai fait rechercher en analyse macrochimique, le cobalt à mes élèves, à l'aide de la coloration vert émeraude donnée par le métal avec un bicarbonate et l'eau oxygénée. Cette réaction qui s'avérait fort bonne même en présence de nickel, n'est signalée ni dans le premier[1] ni dans le deuxième rapport[2] de la Commission des réactifs nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Elle est omise également dans la plupart des manuels de chimie analytique modernes. J'ai donc décidé de l'étudier de plus près au double point de vue de son mécanisme et de son comportement microchimique.

L'existence de la coloration verte fut d'abord signalée par FIELD[3], puis étudiée par DURRANT[4] et surtout par ANDRÉ JOB[5] qui m'avait aiguillé dès 1927 vers le sujet. Il a montré que le cobalt est trivalent dans la coloration verte. Le réaction fut reprise à des titres divers par PAUL JOB et BERNARD[6], par BARBIERI[7], par PALIT et DAHAR[8].

La solution verte est très fugace. Sous l'action de la lumière*, et surtout de l'hydroxyde de sodium apparu à la faveur du bicarbonate, elle laisse précipiter rapidement de l'hydroxyde de cobalt(III), circonstance peu favorable pour son isolement à l'état de pureté. J'ai réussi à montrer que le constituant de la liqueur verte est un autocomplexe de formule $[Co(CO_3)_3]Co$, le tricarbonatocobaltate(III) de cobalt(III)[9].

PRÉPARATION ET ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE

Dans l'obscurité complète et, en utilisant des vases de formes différentes toujours disposés dans le même ordre, on traite une solution aqueuse saturée de chlorure de cobalt hexahydraté $Cl_2[Co(H_2O)_6]$ par une solution également saturée de 8 g de bicarbonate de sodium dans l'eau, puis par 50 ml d'eau oxygénée à 100 volumes. Une minute après, l'effervescence étant à peine calmée, on verse lentement tout

* Un soir que je venais de mettre en train une préparation, survint une panne de courant électrique. A mon grand étonnement, quand la lumière revint une heure plus tard, la liqueur avait conservé sa belle teinte vert.

Bibliographie p. 204.

en agitant, 100 g d'une solution aqueuse de glycérol de densité 1.262 destinée à retenir l'hydroxyde de sodium. Le précipité vert formé au bout de quelques heures n'est pas gélatineux. On le filtre à la trompe et on le lave avec l'alcool absolu. A partir de ce moment on peut l'exposer à la lumière; il se conserve bien en flacon bouché.

Le cobalt a été dosé par électrolyse et le gaz carbonique par la méthode de FRÉSÉNIUS.

	Calculé	Trouvé
Co	39.6	39.7
CO_2	44.29	42.98

Le corps formé est une poudre vert olive, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'eau pure qui produit rapidement sa décomposition, soluble dans les bicarbonates alcalins.

Il libère d'un iodure un poids d'iode montrant que tout le cobalt est bien à l'état trivalent (Cobalt %: 39.2). ANDRÉ JOB est arrivé au même résultat par l'emploi du pyrophosphate de fer(II). Les chiffres d'analyse conduisent alors à deux formules principales, celle du carbonate de cobalt(III). $(CO_3)_3Co_2$ et celle du tricarbonatocobaltate(III) de cobalt(III) $[Co(CO_3)_3]Co$ à laquelle on peut s'arrêter pour diverses raisons:

a. La liqueur verte soumise dans un tube en U à robinets à une expérience de migration d'ions, fournit du cobalt dans les branches anodique et cathodique: coloration verte vers l'anode, rose très pâle vers la cathode.

b. Du cobalticarbonate, on passe facilement à d'autres cobaltisels, en particulier, au cobalti-acétylacétonate de DEBIERNE et URBAIN (la priorité de ces deux expériences revient toutefois à BARBIERI *loc. cit.*). De mon côté, en traitant la liqueur verte au lieu de glycérol, par les chlorures de cobaltihexammine, de cobalti-éthylènediamine, de cobaltichloropentammine, j'ai obtenu des précipités verts, très stables, insolubles, caractéristiques des cobaltisels. Leur analyse conduit aux formules respectives

$$[Co(CO_3)_3]\ [Co(NH_3)_6]\quad [Co(CO_3)_3]\ [Co\ En_3]$$

$$[Co(CO_3)_3]_2\ [CoCl(NH_3)_5]_3$$

c. L'ion $[Co(CO_3)_3]^{-3}$ possède une structure octaédrique au sens de WERNER. Il doit être racémique. L'étude de sa structure a été faite sur la poudre verte à l'aide des spectres d'absorption infrarouges, en collaboration avec R. DUVAL et J. LECOMTE[10]. Je rappelle, sans les descuter et les interpréter, les positions des maxima d'absorption en cm^{-1}: 682 (faible), 840 (faible), 909 (faible), 972 (f), 1024 (moyenne), 1394 (forte); 1461 (très forte).

FORMATION DU CARBONATOCOBALTATE (III) DE COBALT (III) POUR LA RECHERCHE DU COBALT A LA GOUTTE

Il est convenable de prendre le peroxyde de sodium O_2Na_2 comme oxydant à la place de l'eau oxygénée et le mannitol au lieu du glycérol. Une solution saturée

Bibliographie p. 204.

de bicarbonate de sodium convient pour les fortes doses; pour les traces de cobalt il vaut mieux prendre le sel en poudre. Au dessous de 77 γ de cobalt par ml, la réaction n'est plus visible sur papier à touche. Sur la plaquette de porcelaine, la limite de sensibilité est 0.43 γ par ml (moyenne de trois observateurs). A la limite, la coloration devient vert jaune et nécessite l'emploi d'un essai témoin. ANDRÉ JOB[5] avait donné une limite 10 fois plus grande, soit 4 mg par litre.

MODE OPÉRATOIRE

Dans une cavité de la plaquette à touche, on dispose une ou deux gouttes de la solution étudiée qui peut avoir une réaction neutre ou acide, une goutte de solution concentrée de bicarbonate de sodium, quelques grains de peroxyde de sodium avec une pointe de canif, puis on remue avec un agitateur effilé. Une effervescence se déclare; la coloration verte apparaît; on la stabilise avec une goutte de glycérol ou par un petit cristal de mannitol.

Ainsi que l'avait déjà remarqué ANDRÉ JOB[5] la présence du nickel, contrairement à ce que l'on pourrait attendre ne trouble pas l'essai, même pour les teneurs Ni/Co = 200/1; au contact du bicarbonate, la coloration propre du nickel pâlit comme si ce métal était complexé par le bicarbonate; il y a même souvent décoloration.

L'essai est valable également en présence de fer(III), de cuivre(II), de chrome (III) tant que le rapport métal/cobalt ne dépasse pas 100/1; pour l'uranium(VI), il faut considérer le rapport 80/1. Le zinc, le manganèse, le cadmium, le titane, le glucinium, le zirconium, le rhénium, le thallium(III), le gallium, l'indium, le fer (II), le colombium, le tantale ne gênent pas. Les sels de vanadium, les chromates, les bichromates gênent toujours par leur couleur propre; les permanganates sont décolorés.

Je remercie MLLE C. SOYE qui a participé à la confection des liqueurs titrées et à l'établissement des limites de sensibilité.

RÉSUMÉ

L'auteur étudie en détail la coloration vert émeraude fournie par un sel de cobalt(II), un bicarbonate et l'eau oxygénée afin de l'adapter à la recherche microchimique du cobalt. Il montre que le constituant vert peut être isolé sous forme solide et qu'il répond à la structure d'un carbonatocobaltate(III) de cobalt(III).

L'essai à la goutte se montre satisfaisant même en présence de nickel. La limite de sensibilité ne dépasse pas 0.4 γ par ml. La recherche est valable en présence des autres ions du groupe analytique du cobalt; ceux qui possèdent une coloration propre ne devront pas se trouver à une concentration supérieure à 100 atomes pour 1 atome de cobalt.

SUMMARY

A detailed study has been made of the emerald green colour produced by a salt of cobalt(II), a bicarbonate and hydrogen peroxide, in order to apply it is a microchemical test for cobalt. It is shown that the green compound may be isolated in solid form and that it has the structure of

Bibliographie p. 204.

a carbonato cobaltate(III) of cobalt(III). The spot test is given satisfactorily even in presence of nickel. The limit of sensitivity does not exceed 0.4 μg. per ml. The test is applicable in the presence of other ions of the cobalt group; those which are themselves coloured must not be present in a concentration greater than 100 atoms to 1 atom of cobalt.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser studierte eingehend die smaragdgrüne Färbung, die durch ein Kobalt(II) salz, ein Bikarbonat und Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, um diese Färbung zur mikrochemischen Untersuchung auf Kobalt anzuwenden. Er wies nach, dass der grüne Bestandteil in festem Zustand isoliert werden kann und der Struktur eines Karbonatokobaltats(III) von Kobalt (III), entspricht.

Die Tüpfelreaktion erweist sich sogar bei Anwesenheit von Nickel befriedigend. Die Grenze der Empfindlichkeit überschreitet 0.4γ pro ml nicht. Die Reaktion kann auch bei Anwesenheit anderer Ionen der analytischen Gruppe von Kobalt ausgewertet werden; die Ionen, die eine eigene Farbe haben, dürfen dabei nicht in Konzentrationen anwesend sein, die grösser sind als 100 Atome auf ein Kobaltatom.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Ier Rapport: *Tableau des réactifs pour l'analyse minérale*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

[2] IIe Rapport: *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale* (Rédaction P. WENGER et R. DUCKERT), Wepf, Bâle, 1945.

[3] FIELD, *J. chem. Soc.*, 14 (1862) 48.

[4] DURRANT, *ibid*, *Proceedings*, 2 (1896) 96 et *Chem. News.*, 73 (1896) 228.

[5] A. JOB, *Thèse*, Paris, 1896, p. 11.

[6] P. JOB et BERNARD, *Compt. rend.*, 190 (1930) 186.

[7] BARBIERI, *Atti accad. Lincei*, 7 (1928) 747.

[8] PALIT et DAHAR, *Chem. News.*, 128 (1924) 293.

[9] CL. DUVAL, *Compt. rend.*, 191 (1930) 615.

[10] R. DUVAL, CL. DUVAL et J. LECOMTE, *Compt. rend.* 215 (1942) 525.

Reçu le 27 février 1947

NOTE SUR LA STILLIRÉACTION DU COBALT SOUS FORME D'HEXANITRITOCOBALTATE (III) DE POTASSIUM

par

CLÉMENT DUVAL ET COLETTE SOYE

Laboratoire de chimie B, Sorbonne, Paris (France)

La réaction bien connue en analyse et traduite par la formule

$$Co^{+2} + CH_3CO_2H + 6\ NO_2K \rightarrow [Co(NO_2)_6]\ K_3 + CH_3CO_2K + 2\ K^{+1}$$

ne paraît pas avoir été étudiée pour la recherche du cobalt, en dehors de l'examen microscopique[1,2,3]; elle n'a pas été retenue au cours de l'élaboration du 2ème rapport de l'Union internationale de Chimie[4]. Découverte par A. DUFLOS et N. W. FISCHER[5] et signalée dans GMELIN[6] comme présentant une sensibilité relative de 1 γ de métal par ml, elle nous a conduits au développement suivant en utilisant un godet de la plaquette à touche:

On dispose une goutte d'acide acétique cristallisable, puis une goutte de solution concentrée de nitrite de potassium (un petit cristal de ce sel pour des teneurs en cobalt supérieures à 12 γ par ml) et, enfin, une goutte de la solution à étudier; on remue avec un agitateur effilé. Un précipité ou une coloration jaune n'apparaissant parfois qu'au bout de 2 minutes décèle le cobalt.

La limite de dilution est $0.5 \cdot 10^{-6}$ et la sensibilité absolue s'établit au voisinage de 0.04 γ de cobalt. Un essai témoin est nécessaire pour les faibles teneurs en raison de la coloration jaune pâle propre au nitrite. Les trois ions Cu^{+2}, V^{+5}, CrO_4^{-2} gênent la recherche pour le rapport ion/cobalt = 100/1. Les quatre ions Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, U^{+6} la troublent pour le rapport ion/Co = 500/1. Enfin, les ions Ni, Zn, Mn, Cd, Ag, MnO_4^{-1} et V^{+4} ne diminuent pas la sensibilité quand ils sont dans le rapport 500/1. Le réaction ne s'effectue pas sur la feuille de papier à touche.

RÉSUMÉ

Les auteurs précisent les conditions de la recherche micro-analytique du cobalt sous forme d'hexanitritocobaltate (III) de potassium; la sensibilité absolue est 0.04γ; le nickel ne gêne pas.

SUMMARY

The authors describe the conditions of the micro-analytical detection of cobalt as hexanitritocobaltate (III) of potassium; the absolute sensitivity is 0.04 μg; nickel does not interfere.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser präzisieren die Bedingungen der mikro-analytischen Untersuchung nach Kobalt als Kaliumhexanitritokobaltat (III); die absolute Empfindlichkeit ist 0.04γ; Nickel stört nicht.

Bibliographie p. 206.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BEHRENS-KLEY, *Mikrochemische Analyse*, 2ème Edition, 1921, page 77.
[2] TABLEAUX DES RÉACTIFS POUR L'ANALYSE MINÉRALE, *Akad. Verlagsgesellschaft*, Leipzig, 1938.
[3] P. WENGER, R. DUCKERT and M. L. BUSSET, *Helv.*, 24 (1941) 657.
[4] P. WENGER, R. DUCKERT, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, Wepf, Bâle, 1945.
[5] A. DUFLOS, N. W. FISCHER, *Pogg. Ann.*, 72 (1847) 47; N. W. FISCHER, *ibid.*, 74, (1848) 124.
[6] GMELIN's *Handbuch der anorg. Chemie*, 8ème Edition, Co (A), page 165.

Reçu le 13 mars 1947

BOOK REVIEWS

Théorie et Méthode nouvelle d'Analyse qualitative, by Professor G. CHARLOT, Ecole de Physique et de Chimie industrielles, Paris; 2 ème Edition entièrement refondue. Editeurs: MASSON & Cie. (1946). 318 pp. $15^1/_2 \times 23$ cm. Fr. 490.—.

In this second, completely revised edition of his book on the new theory and method of qualitative analysis, the author has aimed at utilizing, in the most systematic manner possible, the general concepts p_H, oxidation-reduction, and complexes. The four parts into which this interesting treatise is divided are,

I. *General:* the concept p_H predominates; the author adopts BRÖNSTED's theory of acids and bases. The phenomena connected with oxidation-reduction are also subjected to most careful study.

II. *Chemical properties and characterization of ions.* Numerous graphs illustrate the solubilities of a large number of compounds (salts and hydroxides) as functions of p_H, and the redox potentials also as a function of p_H.

III. *Procedure in qualitative analysis.* The method suggested by the author enables the investigator to identify different ions simultaneously present with a minimum of separations.

IV. *Different methods.* The principles underlying electrographic and chromatographic methods are briefly discussed.

Altogether an excellent work in which every chemist will find useful information.

Y. RUSCONI

Organic analytical reagents, by J. H. YOE and L. A. SARVER, 2nd edition, 1945. One volume, IX and 339 pp. JOHN WILEY & Sons, New York.

The first of the two parts into which this work is divided is descriptive and theoretical; it contains the classification of the reagents, solvents, washing fluids, acids and bases; oxidizing and reducing agents, volumetric indicators, reagents producing internal complexes and those serving in colorimetric, nephelometric and gravimetric analyses; tampons, and electro-analysis. The dissociation of acids and bases, the method of WERNER, and the theory of the potentials of oxidation-reduction are also briefly discussed, while there is an interesting list of reagents used in electro-analysis. The second part, entitled "Glossary and Bibliography", gives the reagents for each ion, without, however, indicating which are the characteristic and selective ones—a disappointing shortcoming. These reagents are then rapidly described in a brief enumeration of some physical constants and their uses. The index of authors' names comprises 2419 entries including names of works. The index cannot be said to be complete; this is probably due to the war having deprived American scientists of access to a large proportion of continental publications, as, indeed, the authors themselves observe (p. 186). Thus, for example, KARL FISCHER's reagent for the estimation of water is not given. As regards the older works, on the other hand, the authors make some interesting observations, as, for instance, on the discovery in 1835 by SÉRULLAS of the perchlorate method for separating potassium from sodium.

The book is very well produced and quite readable.

CLÉMENT DUVAL

ERRATUM

Dans l'article „Une généralisation de la théorie de BRÖNSTED en chimie analytique" par G. CHARLOT, J. P. WOLFF et S. LACROIX (*Anal. Chim. Acta* 1 (1947) 73) il faut lire:

Page 75, 6ème ligne: $[Ag(NH_3)_2]^+$ au lieu de $[Ag(NH_3)]_2^+$.

Page 78, 19ème ligne: $|\ H_2O\ |$ au lieu de $|\ H_2O\ |_4$.

Page 79, en bas:

Oxydant	Réducteur	E
Cr^{+3}	Cr^{+2}	— 0.40 v
V^{+3}	V^{+2}	— 0.20
H^+	H_2	0.00 pour p_{H_2} = 1 at.
Fe^{+3}	Fe^{+2}	+ 0.75
Ce^{+4}	Ce^{+3}	+ 1.70
Ag^{+2}	Ag^+	+ 1.89

Page 83, 19ème ligne: Fe^{+3} au lieu de Fe^{3}_{+}.
20ème ligne: Réaction au lieu de Rédaction.
26ème ligne: o-tolidine au lieu de o-toluidine.

Page 85, 16ème ligne: $[Fe(CN)_6]^{-4}$ au lieu de $[Fe(CN)_6]^{-4}$.

Page 86, 7ème ligne: $[Fe(CN_6]^{-3}$ au lieu de $[Fe(CN)]^{-3}$.

Correction to page 41, second line:

J. CONVEY[27] describes it as the "last word" in spectrographic analysis. The "British Non-Ferrous Metals Research Association" refers to "a general purpose unit for the spectrographic analysis of metals and alloys", described by A. WALSH in the "Bulletin" of this Association No. 201, March, 1946, pp. 60-80. This circuit has proved to give very reproductible results for the analysis of aluminium-base, zinc-base and lead-base alloys.

QUANTITATIVE SPECTROGRAPHICAL ANALYSIS OF WHITE-METAL USING SPARK EXCITATION

by

J. GILLIS, J. EECKHOUT, AND M. VAN DOORSELAER
Laboratory of Analytical Chemistry of the University of Ghent (Belgium)

1. INTRODUCTION

So far, only a few investigations have been published concerning the quantitative spectrographic analysis of complex alloys, containing besides the chief element, large contents of other constituents. On the one hand, this is due to the fact that, as a rule, the chemical analysis for these elements, whose contents are sufficiently high, is comparatively easy, while, one the other hand, the spectrographical determination of the various elements is often strongly influenced by the presence of high contents of a third constituent, especially if these contents are apt to fluctuate between wide limits. We are, nevertheless, of the opinion, that it may be of great importance to examine whether or not a spectrographic method can be applied to such alloys, especially from a practical point of view, for example as a check on the working processes in foundries. The main advantage of the spectrochemical determination lies, namely, in its quickness, while as a rule its precision, varying as it does in the more favourable cases between 2 % and 3 %, will be amply sufficient.

2. SUBJECT AND PURPOSE

In the present study restricting ourselves to a definite type of the group of white-metal alloys, we are only concerned with an alloy used by the N.M.B.S. (National Belgium Railways Company) as antifriction metal, the composition of which must fulfil the following requirements:

Base element:	Sn: 83 ± 1 %	
Alloyed elements:	Sb: 11 ± 0.5 %	
	Cu: 6 ± 0.5 %	
Impurities:	Pb: 0.5 %	maximum
	As: 0.2 %	,,
	Fe: 0.05 %	maximum
	Zn: 0.05 %	,,
	(Fe + Zn: 0.05 %	,,).

References p. 217.

For more details about the wide range of white-metal bearing alloys, we refer to more general papers such as A.S.T.M. (Designation B23—46T (1946) and DIN (1703 and 1707)).

The purpose of the present investigation is to prove that the spectrographical method enables one to ascertain, with sufficient accuracy and within a very short time whether or not a given alloy belongs to the type of white-metal just described and satisfies the standardised demands, this being of great importance for the checking analysis previous to the founding.

3. GENERAL COURSE OF THE INVESTIGATION

In order to reach the end, mentioned above, five standardised alloys were founded, in which the amounts of the various constituents were made to range so as to include the white-metal under examination. The composition was accurately determined by chemical analysis. A series of condensed-spark spectra of each of these standardised alloys was then recorded and in the spectra thus obtained, the intensity-ratio was determined between a line of each element, the content of which was to be found and a line of the base element. By plotting these ratios against the content of the element in question, one obtains a set of standard-curves, which can then be used for the spectrographic analysis and for checking the type of the alloy.

4. PROCEEDING

a. *Founding the electrodes*

The computed quantities of the constituents (pure metals) are melted in a graphite crucible under a layer of charcoal. After half an hour the contents are poured into a pan; the alloy obtained in this way is melted once again without charcoal, and after being vigorously stirred for a short time, it immediately is poured into a cold steel electrode-mould. The electrode is cylindrical, its length is 9 cm and its diameter 10 mm. The instantaneous solidification is meant to guarantee, as much as possible, a complete homogeneousness of the electrodes, this homogeneousness being of great importance.

b. *Chemical analysis*

The actual composition of the electrodes was determined by chemical analysis. In order to avoid errors caused by any possible inhomogeneousness of the electrodes, the sample to be analysed was taken from places as close as possible to the places to be examined spectrographically.

Method of analysis

1. Arsenic is distilled as AsH_3 and introduced into an excess of an alkaline I_2-

References p. 217.

solution; after adding a solution of ammoniummolybdate in sulphuric acid, the excess of I_2 is destroyed by $Na_2S_2O_5$; reducing the arseno-molybdate compound formed with $SnCl_2$, the solution acquires a blue colour, which makes it possible to find the As-content colorimetrically[1].

2. The sum of the Sb- and As-contents are determined by titration with $KBrO_3$.

3. Sn and Sb together are gravimetrically determined as oxides; from this determination the Sn-content follows.

4. In the filtrate of the latter the Pb- and Cu-amounts are found electrolytically as PbO_2 and Cu respectively.

5. The Zn-content in the remaining solution is determined spectrographically according to BRECKPOT's method (ZnO in CuO-base)[2].

6. We found the Fe-content separately by colorimetry, using α-α'-dipyridyl[1].

c. *Recording the spectra*

a. Exciting conditions. From a preliminary investigation, in which the arc as well as the spark was studied, it appeared that highly reproducible exciting conditions for white-metal can be obtained by means of the condensed spark. We used FUESSNER'S sparkapparatus in the following working conditions:

Secondary voltage	FF4 (12 000 V)
Capacity	C 3/5 (1800 cm)
Self-induction	L I/I (800 000 cm)
Electrodes:	lower-electrode: white-metal, ø 3.8 mm
	top electrode: graphite ø 3.8 mm
	distance between electrodes: 3 mm
	shape of electrodes: standard shape (flat turned surface with sligthly rounded edges)

Remarks:

1. By the above mentioned preliminary spectroscopic investigation using the arc, we convinced ourselves that a rod of graphite used as upper-electrode yields better results than two metal-electrodes placed opposite each other. The same was found by other investigators[3].

2. A strong suction apparatus (vacuum cleaner) is placed a few centimeters above the electrodes (ZEISS-stand in de GRAMONT's construction), which continually supplies fresh air to the surroundings of the electrodes; this method means a considerable improvement of the results compared with those of a former investigation.

References p. 217.

3. In order to make the discharge take place more regularly, we applied moreover a sharp metal point, mounted horizontally at about 1 cm from the spark and electrically connected with one of the electrodes ("Lockspitze)"[4].

β. Spectrograph. All exposures were made with the ZEISS-spectrograph "Spektrograf für Chemiker Q 18", using quartz-optics. Slitwidth: 0.05 mm.

γ. Illumination. A uniformly illumination of the slit is obtained by using a three lens-system according to ZEISS (Mess 266 fr). An intermediate image of the light source is formed by means of the first lens on a screen mounted immediately before the second lens. In the screen a variable aperture is mounted so as to isolate, if necessary, some part of the light; the whole aperture however was used.

Immediately in front of the slit rotates a logarithmic step sector by which a spectrum, reduced in five steps, is obtained. Provided the angular velocity be computed in the right way, such a sector can, according to SCHMIDT[5], be used quite well with intermittent light-sources, like the spark. The sector was rotated by a synchronous motor at a speed of 125 rpm; his ratio being 2, the angles covered by the separate steps are 240°, 120°, 60°, 30° and 15° respectively.

δ. Time of exposure. After a pre-sparking time of 30 seconds, which was fixed empirically[6], the spectrum was recorded during 75 seconds.

ε. Under the conditions just described, 6 exposures were made of each alloy.

d. *Photographic material and development*

Plates: GEVAERT Superchromosa 25°, anti-halo.
Development: metol-hydrochinon, four minutes at 22° C.

e. *Measuring Method*

The intensity-ratio between a line of the element to be determined and a line of the base-element was expressed in terms of "efficiency-difference" $\Delta\varepsilon$, introduced by BRECKPOT[7]. This quantity was determined with the aid of the logarithmically reduced spectra in the way explained by him. While taking into account the γ (by intermittent illumination) of the plate at the very spot where the line is measured, this method means a considerable advantage over other methods.

The main constituent of the alloy, Sn, being present in sufficiently high and very slightly fluctuating amount, was chosen as referring element.

All measurements were carried out with a "ZEISS Schnellphotometer", the photometer slit being 0.80 mm; its sensitivity was arranged in such a way that the deflection of the galvanometer for a non-exposed part of the plate amounted to 800 scale-divisions.

References p. 217.

f. *Analysis lines*

The following lines were found to be the most suitable for the analysis:

Sb 2652.60 / Sn 2661.25	Pb 2873.32 / Sn 2761.8	Fe 2522.86 / Sn 2523.91
Cu 2961.16 / Sn 3141.81	As 2349.84 / Sn 2368.3	Zn 3345.6 / Sn 3223.7

5. RESULTS

Table I shows the results of chemical analysis. Besides the content of each constituent per 100 g of the alloy (absolute content) we have added its amount per 100 g tin (relative content).

TABLE I

	% Sn	% Sb		% Cu		% Pb		% As		% Fe		% Zn	
	abs.	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.
oy 1	83.05	11.51	13.68	4.76	5.73	0.499	0.602	0.179	0.216	0.028	0.0337	0.027	0.0313
oy 2	84.77	10.14	11.96	4.23	4.99	0.87	1.025	0.128	0.151	—	—	0.048	0.0566
oy 3	80.32	11.87	14.78	6.43	7.73	0.723	0.328	0.185	0.217	0.051	0.0598	—	—
oy 4	83.05	10.34	12.45	5.82	7.01	—	—	—	—	—	—	—	—
oy 5	82.56	12.68	15.37	4.03	4.88	—	—	—	—	—	—	—	—

Spectrographical data are collected in Table II. Each value of $\Delta\varepsilon$ is the arithmetical mean of 6 measurements (6 photographed spectra). The average deviations g have been added.

Fig. 1, 2, 3, 4, 5 and 6 show the working curves. The efficiency-difference is plotted against the log of the *relative* content of the element in question. For Pb, As, Fe and Cu the spreading of the points is very slight, for Sb it is somewhat larger. The curve for Zn is rather flat, which is due to the weakness of the Zn-line for the minute concentration here considered.

Reproducibility. As appears from the average deviations, the reproducibility reached may be called very satisfactory. The *mean error m* of the efficiency-difference of one single measurement for the various elements is shown in Table III. It is computed by means of the expression[8]

$$m = \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n-u}}$$

References p. 217.

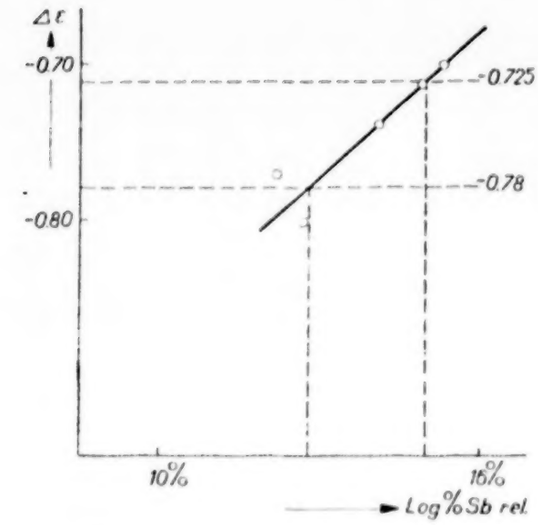


Fig. 1. Working curve for Sb

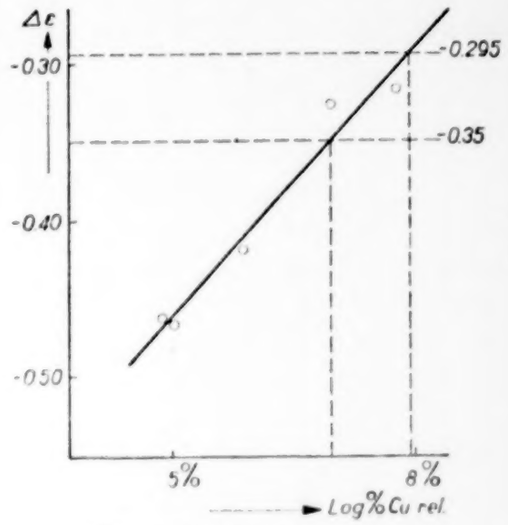


Fig. 2. Working curve for Cu

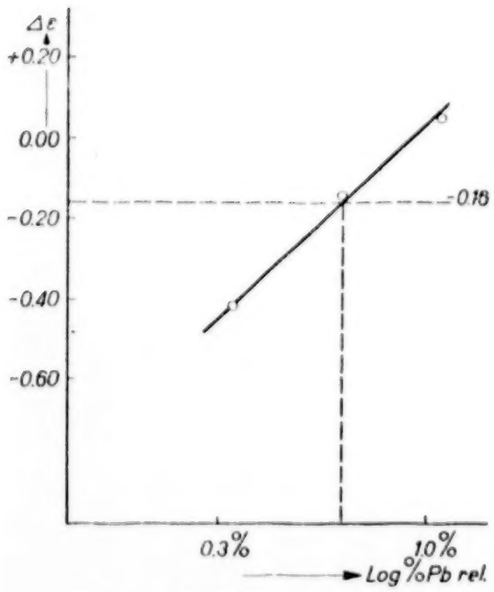


Fig. 3. Working curve for Pb

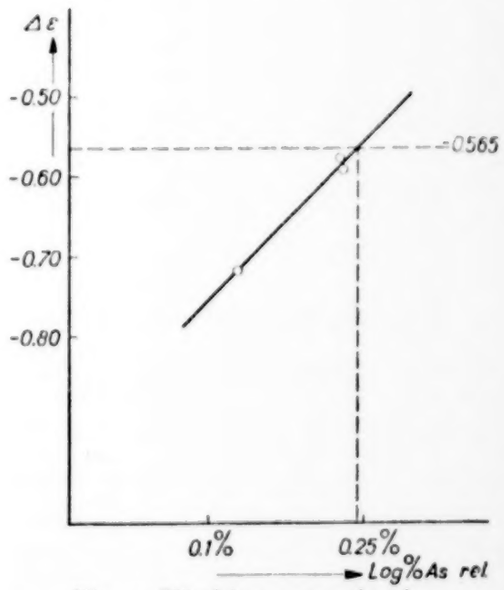


Fig. 4. Working curve for As

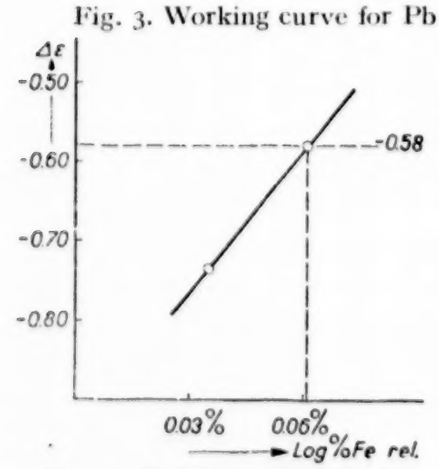


Fig. 5. Working curve for Fe

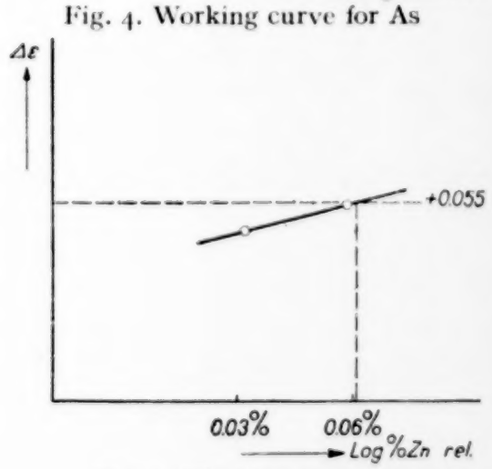


Fig. 6. Working curve for Zn

References p. 217.

where v = difference of the individual measurements from the arithmetical mean;
n = number of observations (= number of spectra on which the measurements were carried out);
u = number of quantities (= number of standard points).

In the GAUSSian distribution 50 % of all measurements have errors larger than $^2/_3$ m; this is, therefore, the value of the *probable error* w, which is also insert in the table.

Taking into account the slope of the working curve (tgα) and the factor p, representing the ratio between the units of abscissa and ordinate, one can compute from w the probable error *f of the content* in %, according to

$$f = 100\,(10^{w/p.tg\alpha} - 1).$$

These errors are shown in the last column of the table. For Sb, Cu, Pb, As and Fe, they are very small; for Zn, however, the error is larger: this is wholly due to the small slope of the curve, by which an accurate determination of the Zn-content is made impossible. The maximum content of Zn, though, can be found from it fairly accurately.

TABLE II

Analysis lines	Alloy 1		Alloy 2		Alloy 3		Alloy 4		Alloy 5	
	$\Delta\varepsilon$	g	$\Delta\varepsilon$	g	$\Delta\varepsilon$	g	$\Delta\varepsilon$	g	$\Delta\varepsilon$	g
b 2652.60 n 2661.25	— 0.742	0.009	— 0.744	0.003	— 0.717	0.004	— 0.800	0.004	— 0.702	0.008
u 2961.16 n 3141.81	— 0.419	0.008	— 0.466	0.020	— 0.315	0.011	— 0.328	0.007	— 0.461	0.002
b 2873.32 n 2761.8	— 0.141	0.005	+ 0.051	0.012	— 0.405	0.010	—	—	—	—
s 2349.84 n 2368.3	— 0.588	0.009	— 0.721	0.004	— 0.586	0.007	—	—	—	—
e 2522.86 n 2523.91	— 0.749	0.010	—	—	— 0.582	0.006	—	—	—	—
n 3345.6 n 3223.7	+ 0.017	0.011	+ 0.057	0.006	—	—	—	—	—	—

6. LIMITS FOR THE EFFICIENCY-DIFFERENCE

If one wants to find out spectrographically whether or not an unknown white-metal belongs to the type investigated, the efficiency-difference for the given analysis lines must lie between definite limits:

References p. 217.

$$\begin{array}{ll} Sb & -0.72 > \Delta\varepsilon > -0.78 \\ Cu & -0.295 > \Delta\varepsilon > -0.35 \\ Pb & \Delta\varepsilon < -0.16 \\ As & \Delta\varepsilon < -0.565 \\ Fe & \Delta\varepsilon < -0.58 \\ Zn & \Delta\varepsilon < +0.055 \end{array}$$

These limits are shown in the figures by dotted lines.

TABLE III

Analysis lines	$\Sigma v^2 \times 10^6$	n	u	m	w	tgα	p	f
Sb 2652.60 Sn 2661.61	1337	26	5	0.008	0.0053	0.88	1/2	1.4 %
Cu 2961.16 Sn 3141.81	3589	24	5	0.0137	0.0091	1.27	3/4	2.2 %
Pb 2873.32 Sn 2761.8	1671	15	3	0.0118	0.0079	0.916	1/1	2.0 %
As 2349.84 Sn 2368.3	1074	15	3	0.0095	0.0063	1.21	1/2	2.4 %
Fe 2522.86 Sn 2523.91	710	8	2	0.011	0.0073	1.30	1/2	2.6 %
Zn 3345.6 Sn 3223.7	1142	10	2	0.012	0.0076	0.23	1/2	16.4 %

SUMMARY

a. In the present investigation the possibility is shown of determining spectrographically for a white-metal:

1. the limits, between which the principal components of a white-metal are allowed to vary;
2. the maximum contents of the impurities.

b. The method is described in detail and the working curves are shown as well for the impurities as for the chief constituents of the alloy (Sb and Cu). The method is simple and quick and, taking into account its rather high accuracy, its application can be of great use in foundries, where analyses must be carried out in series every day.

RÉSUMÉ

Dans la présente étude nous avons montré que l'analyse spectrale peut servir à déterminer dans un métal blanc:

1. les pourcentages des différents constituants et les limites entre lesquels ces pourcentages peuvent varier;
2. les concentrations des impuretés et les concentrations maxima admissibles.

La méthode est décrite en détail et les courbes de dosage ont été dressées pour les constituants de l'alliage (Sb et Cu) vis-à-vis de l'étain comme base, ainsi que pour les impuretés d'un type déterminé de métal-blanc.

La méthode est simple et rapide et, vu la haute précision obtenue, elle pourra rendre service dans l'industrie, par exemple pour le contrôle de fabrication.

References p. 217.

ZUSAMMENFASSUNG

a. In dieser Studie wird die Möglichkeit gezeigt, in Weissmetall auf spektralanalytischen Wege:
1. die Grenzen, zwischen denen die Gehalte der Hauptbestandteile eines Weissmetalls wechseln dürfen;
2. den Maximalgehalt der Unreinheiten zu bestimmen.

b. Die Methode wird ausführlich beschrieben und die Dosierungskurven sowohl für Unreinheiten als auch für Legierungsbestandteile angegeben. Sie ist einfach und schnell ausführbar und kann angesichts ihrer ausgezeichneten Genauigkeit in Giessereibetrieben, wo täglich Reihenanalysen ausgeführt werden müssen, von Bedeutung sein.

REFERENCES

[1] N. L. ALLPORT, *Colorimetric Analysis*, Chapman & Hall, London, 1945.

[2] R. BRECKPOT, *Dosage de quelques constituants secondaires dans le cuivre par voie spectrographique*, *Ann. Soc. Scient.*, Bruxelles, Tome LIII, B, 1e partie (1933) 219–247.

[3] J. VAN CALKER, *Über einem Versuch zur Begründung einer absoluten quantitativen Spektralanalyse*, *Spectrochim. Acta*, 2 (1944) 333–339.

[4] G. BALZ, H. KAISER UND P. H. KECK, *Ein einfaches Mittel zur Beseitigung von Zündschwierigkeiten bei Funken und elektrisch gezündeten Abreissbogen*, *Spectrochim. Acta*, 2 (1941) 92–97.

[5] R. SCHMIDT, On the use of the rotating step sector in combination with intermittent light sources in spectrochemical analysis, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 62 (1943) 437–447.

[6] D. M. SMITH, Collected papers on metallurgical analysis by the spectrograph, London, *Brit. Non-ferrous Metals Research Assoc.*, (1945) 25.

[7] R. BRECKPOT, L'analyse spectrochimique par la méthode du secteur à échelons, *Spectrochim. Acta*, 1 (1939) 137–163.

[8] H. KAISER, Die Genauigkeit bei quantitativen Spektralanalysen, *Ztschr. techn. Physik*, 7 (1936) 227–239.

Received May 16 th, 1947

SUR QUELQUES RÉACTIFS DES IONS DU GROUPE DE L'ALUMINIUM

par

G. CHARLOT

Laboratoire de Chimie Analytique de l'École de Physique et de Chimie de Paris (France)

INDEX

Page

A. INTRODUCTION 218
B. RÉACTIFS COLORÉS 219
I. Les réactions avec l'aluminon en fonction du pH 221
II. Réactions avec les dérivés oxyanthraquinoniques 224
III. Cochenille et acide carminique 230
IV. Les réactions avec la morine en fonction du pH 231
V. Réactions avec l'hématoxyline 235
VI. Colorants oxyazoïques 236
VII. Polyphénols et oxyacides 243
C. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE ARSÉNIQUE ET LES ACIDES ARSINIQUES 245
D. CONCLUSIONS 246
Résumé — Summary — Zusammenfassung 247

A. INTRODUCTION

Cette étude fait partie des travaux entrepris par la Commission des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie[1]. Nous avons eu ici pour but d'examiner les réactifs analytiques et aussi l'utilisation nouvelle des anciens réactifs qui ont été proposés depuis la parution du 1er et du 2ème rapports de la Commission, en vue de proposer les réactions et modes opératoires qui semblent les meilleurs, c'est-à-dire les plus sensibles et les plus sélectifs.

Par ailleurs, nous nous sommes efforcés de tirer parti des réactions les plus sélectives dans le cadre d'une méthode d'analyse qualitative des cations que nous proposons en collaboration avec MELLE BÉZIER[2]. Rappelons que cette méthode se propose de caractériser les éléments indépendamment les uns des autres. Les

[1] *Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale. Premier rapport de la Commission Internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie*, C. J. VAN NIEUWEN URG, W. BÖTTGER, F. FEIGL, A. S. KOMAROVSKY, N. STRAFFORD, 1938. *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, 2ème rapport de la Commission*, C. J. VAN NIEUWENBURG, J. GILLIS, P. WENGER, 1945. (Rédaction: P. WENGER ET R. DUCKERT).

[2] D. BÉZIER, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 113.

séparations de la méthode classique sont évitées principalement à cause de leurs imperfections. Les réactifs adoptés doivent permettre de caractériser une partie d'un élément en présence de 100 ou 1000 parties de chacun des autres éléments.

Nous avons étudié ici des ions voisins de Al^{+3}: Zr (IV), Ti (IV), Ga (III), Al (III), In (III), Y (III), les terres rares, Be (II).

Fe (III), Cr (III), Tl (III), Si (IV), Ta (V), Nb (V), Th (IV), Sn (IV), ont été étudiés par ailleurs. Nous avons cependant noté parfois leur action sur les réactifs proposés.

Les réactifs proposés sont de différentes sortes:

1. Des réactifs généraux qui donnent une réaction positive avec un certain nombre d'ions du groupe considéré. 2. Des réactifs d'oxydo-réduction qui réagissent avec les éléments possédant plusieurs valences: Ce, Eu, Yb, Tl, etc.... 3. Des réactifs microchimiques.

Nous envisagerons d'abord un certain nombre de réactifs de la première catégorie, soit qu'ils soient nouveaux, soit le plus souvent qu'une utilisation nouvelle ait été proposée: par fixation du p_H, par extraction au moyen de solvants non miscibles à l'eau, par fluorescence, etc. . . .

Parmi les réactifs, nous distinguerons deux catégories:

a. Réactifs qui donnent des colorations.

b. Réactifs qui donnent des précipitations sélectives.

B. RÉACTIFS COLORÉS

Propriétés générales

Un grand nombre de composés parmi lesquels les colorants "chromatables" donnent avec les ions du groupe de l'aluminium des colorations: dérivés oxydrylés de l'anthraquinone, colorants oxyazoïques, cochenille, morine, aluminon, hématoxyline ,etc. . . .

Les composés colorés ou fluorescents formés sont considérés, soit comme des composés d'adsorption sur l'hydroxyde colloïdal, soit comme des complexes internes colloïdaux ou adsorbés par l'hydroxyde. Un certain nombre de faits appuient ces points de vue voisins: caractère colloïdal du composé coloré, lenteur des réactions (il faut attendre ou chauffer dans de nombreux cas pour obtenir la coloration maximum); la valeur du p_H auquel se produit la réaction peut laisser supposer que la formation d'hydroxyde ou d'ions basiques est nécessaire. Cependant, on a pu parfois isoler des composés définis.

On sait que la formation d'un complexe interne coloré nécessite la présence de groupements donnés; pour les colorants chromatables, 2 groupes hydroxy en ortho ou un groupe hydroxy et un groupe azoïque en ortho ou un groupe -OH et un groupe $-CO_2H$ en ortho. La règle est seulement approximative mais elle constitue une bonne indication pour la recherche de nouveaux réactifs.

On sait aussi que l'alourdissement de la molécule du réactif ou la formation de complexe interne avec un ion inorganique déplace la couleur à partir du jaune vers le noir en passant successivement par rouge, bleu et vert.

Aucune règle ne permet encore de prévoir les fluorescences possibles.

Les colorants azoïques offrent encore de grandes possibilités. Les fluorescences qui sont souvent très sélectives ont aussi été peu étudiées.

La sensibilité des réactions peut souvent être améliorée par chauffage, par addition d'alcool ou d'acétone, par extraction au moyen de solvants non miscibles, ici souvent des alcools: amylol, cyclohexanol, etc. . . .

La flottation peut être pratiquée avec de nombreux solvants.

En fonction du p_H la formation des composés colorés des ions considérés ici se classe en général dans le même ordre que celui de la formation des hydroxydes, soit approximativement:

Si (IV), Ta (V), Nb (V), Sn (IV), Zr (IV), Ti (IV), Th (IV), Ga (III), In (III), Al (III), Sc (III), Terres rares (III) et Be (II).

Réactions spécifiques

Avec les réactifs généraux, certaines réactions peuvent être rendues spécifiques:

1. Le zirconium réagit encore avec la plupart des réactifs en milieu très acide. On peut en fixant convenablement l'acidité rendre de nombreuses réactions spécifiques.

De même, le thorium peut être recherché en présence des terres rares.

2. Le glucinium agit souvent seul en milieu très alcalin.

Entre ces deux extrêmes, il n'est pas possible par fixation du p_H de rendre les réactions spécifiques lorsqu'on recherche peu d'un élément en présence de beaucoup des éléments voisins.

Il n'est guère possible d'utiliser la formation de complexes car ceux qui sont connus ont des stabilités trop voisines les unes des autres.

3. On peut utiliser quelques séparations: l'acide arsénique et les acides arsiniques permettent de précipiter en milieu suffisamment acide Zr (IV), Ti (IV), Th (IV), (Sn (IV) et Nb (V) — Ta (V)) et parfois même seulement Zr (IV) et Nb (V) — Ta (V).

Le cupferron en milieu HCl 1.5 N effectue la séparation quantitative entre Ga et Al. Le précipité et l'excès de réactif peuvent être enlevés rapidement et quantitavement au moyen d'acétate d'éthyle. On peut ensuite rechercher Al^{+3}.

L'oxine peut aussi être utilisée en particulier pour séparer Ga^{+3} de Al^{+3}. Ici aussi le précipité et l'excès de réactif peuvent être enlevés par extraction au moyen du chloroforme.

4. Enfin, la fluorescence a parfois un caractère beaucoup plus sélectif que les réactions colorées. Ainsi, le bleu au chrome ne donne une fluorescence qu'avec Ga^{+3} et Al^{+3}.

Essai des réactifs

Spécificité. Nous avons essayé séparément tous les ions qui peuvent se trouver dans la solution chlorhydrique à analyser à la concentration 10^{-1} moléculaire. Nous avons ensuite effectué des essais avec des solutions 10^{-3} et 10^{-4} moléculaire de l'ion recherché et 10^{-1} moléculaire pour chaque ion étranger, soit 1000 fois plus concentrées en ion étranger.

Nous avons supposé que la plupart des anions complexants: F^{-1}, $C_2O_4^{-2}$, etc.... étaient absents de la solution, ainsi que les anions oxydants ou réducteurs. En effet, la plupart des réactions que l'on décrit habituellement, y compris les séparations de la méthode classique d'analyse qualitative, sont impraticables en présence de ces ions. S'ils sont présents, on doit s'en débarrasser au début de l'analyse. Seuls, les ions perchloriques, phosphoriques, boriques, sulfuriques, ne peuvent être chassés; la solution est en général chlorhydrique.

Fixation du p_H. Nous avons utilisé les solutions-tampons suivantes pour fixer le p_H:

HCl concentré 12 N; 6 N; 2 N; N.

Tampon phtalique p_H 2.4: biphtalate de potassium: 1 g; HCl N 4 ml pour 100 ml.

Tampon chloracétique p_H 3.0: acide monochloracétique: 10 g; monochloracétate de sodium 35 g pour 100 ml.

Tampon acétique p_H 4.5: acide acétique 12 ml; acétate de sodium 160 g pour 100 ml.

Tampon ammoniacal p_H 9.2: ammoniaque conc. 15 ml; chlorure d'ammonium 10 g pour 100 ml.

Hydroxyde de sodium N; 2 N („lessive de soude": 10 N).

Remarque

Les ions acétiques et chloracétiques complexent légèrement la plupart des cations du groupe de Al^{+3}, mais les complexes sont peu stables et la sensibilité des réactions n'est pratiquement pas changée.

I. LES RÉACTIONS AVEC L'ALUMINON EN FONCTION DU P_H

1. BIBLIOGRAPHIE

L'utilisation de l'aluminon figurait au 1er rapport pour la recherche de nombreux éléments: Al 26 — Sc 6 — Ga 15 — In 13 — Th 26 — Be 13 — Ct 12 — Ta 11 — SiO_2 6 — Nb 13.

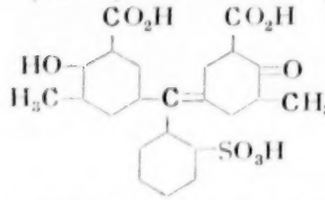
Depuis le premier rapport, le réactif a été proposé pour la recherche et le dosage colorimétrique de l'aluminium, du glucinium, du scandium:

Al. — Préparation du réactif: J. A. SCHERRER ET W. H. SMITH, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 21 (1938) 113. — J. A. SCHERRER ET W. D. MOGERMAN, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 21 (1938) 105. — A. P. MUSAKIN, *Zavodsk. Lab.*, 9 (1940) 507. — L. M. KULBERG ET E. I. ROVINSKAYA, *Zavodsk. Lab.*, 9 (1940) 145. — A. K. BABKO, *J. Applied Ch. U.S.S.R.*, 12 (1939) 560, etc....

Flottation: I. M. KORENMAN, *J. Applied Ch. U.S.S.R.*, 13 (1940) 309.
Be. — J. V. DUBSKY ET E. KRAMETZ, *Mikrochemie*, 20 (1936) 57. — H. B. KNOWLES, *J. Research Natl. Bur. Stand.*, 15 (1936) 87, etc. . . .
Sc. — G. BECK, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 9.

L'ériochromecyamine R

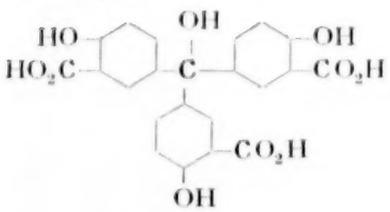
(GEIGY) Colour Index: 722. SCHULTZ: 553.



est un composé voisin.
Il a été proposé pour la recherche de l'aluminium: 1er rapport: Al 48.
Depuis, il a été souvent proposé pour la recherche ou le dosage colorimétrique de Al^{+3}:
TH. MILLNER ET F. KÚNOS, *Z. anal. Ch.* 92 (1933) 260. — R. E. EEGRIWE, *Z. anal. Ch.*, 108 (1937) 268. — T. MILLNER, *Z. anal. Ch.*, 113 (1938) 83 et 102. — O. WERNER, *Die Chemie*, 55 (1942) 364. — F. RICHTER, *Z. anal. Ch.*, 126 (1944) 426. — ANONYME, *Schweiz Apoth. Ztg.*, 83 (1945) 441.

2. MÉTHODE

Principe



L'aluminon ou aurine tricarboxylate d'ammonium, vire du rose au rouge avec de nombreux ions du groupe de Al^{+3}. Il y a vraisemblablement formation d'un complexe interne grâce aux groupes — OH et — CO_2H en ortho.

Colour Index: 727. SCHULTZ: 557.

Réactifs

Aluminon en solution aqueuse à 0.1 %.
Solutions-tampons (voir page 221).

Mode opératoire

En godet ou en microtube. A une goutte de solution à essayer, ajouter une goutte du réactif et 2 gouttes de solution-tampon.
La coloration passe lentement du rose très pâle au rouge.
Nous donnons, ci-dessous, la limite de sensibilité en fonction du p_H en ions-grammes par litre (Tableau I).

Remarques

Seul l'indium ne donne qu'une faible réaction à p_H 4.5. C'est ce qui a lieu avec de nombreux réactifs. On peut donc rechercher dans des cas particuliers les autres éléments en présence d'indium, par exemple le gallium.
La réaction est très sensible à p_H 4.5 pour quelques éléments, en particulier pour Al^{+3}. On peut donc l'utiliser après séparation de la plupart des éléments au moyen du cupferron; Be^{+2} gêne.
On peut rassembler le composé coloré à la limite de séparation de la couche

aqueuse et de nombreux liquides non miscibles, ce qui améliore la sensibilité lorsqu'on opère sur de grands volumes de solution (flottation).

TABLEAU I

LIMITES DE SENSIBILITÉ DE L'ALUMINON EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl 6 N	HCl 2 N	pH 3.0	pH 4.5
Zr (IV)	—	10^{-1}	10^{-4}	10^{-3}
Ti (IV)	—	—	$10^{-3.3}$	10^{-2}
Th (IV)	—	—	$10^{-4.3}$	10^{-4}
Ga (III)	—	—	$10^{-2.3}$	10^{-4}
Sc (III)	—	—	10^{-5}	10^{-4}
In (III)	colorations négligeables avec 10^{-2}			
Al (III)	—	—	10^{-1}	10^{-4} à 10^{-5}
Be (II)	—	—	—	$10^{-3.5}$

3. RECHERCHE DE AL^{+3} AU MOYEN DE L'ALUMINON

Principe

Nous avons adopté le mode opératoire en milieu acide (Voir E. B. SANDELL[3]). La réaction est rendue spécifique en l'absence du glucinium par séparation des ions gênants au moyen du cupferron et formation de complexes cyanés.

Réactifs

Aluminon en solution aqueuse 0.1%.

Tampon acétique : acétate de sodium 28 g ; acide acétique pur : 12 ml, pour 100 ml.

Remarque

La solution acétique attaque peu à peu le verre avec passage d'un peu d'aluminium en solution.

Mode opératoire

Dans un microtube, à une goutte de solution à essayer, ajouter une goutte de réactif et deux gouttes de solution-tampon. Attendre quelques minutes.

Dans le cas de faibles concentrations d'aluminium, comparer à un témoin contenant le réactif et la solution-tampon.

Sensibilité

0.3γ/ml soit une concentration-limite de $10^{-6.5}$ ou en ion-gramme par litre : 10^{-5}.

E. B. SANDELL indique 0.1 γ/ml par spectrophotométrie.

[3] E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, New-York 1944.

Ions gênants

Un certain nombre d'ions essayés à la concentration 10^{-1} moléculaire donnent des colorations. Ce sont: Colorations intenses: Be (II), Fe (III), Ti (IV), Ga (III), Sc (III). Légères colorations équivalentes à Al^{+3} à la concentration 5.10^{-4} moléculaire environ: Bi (III), B (III), Cr (III), Hg (II), Mo (VI), V (IV), Zr (IV), Th (IV).

Un certain nombre d'ions gênent par leur coloration propre: Ce sont: Cu (II), Co (II), V (V).

Enfin, les oxydants détruisent le colorant: Cr (VI), Ce (IV), Pt (IV), Au (III).

Elimination des ions gênants

1. Fe (III), Mo (VI), V (V), Ti (IV), Ga (III) peuvent être séparés de l'aluminium par le cupferron en milieu HCl 1.5 N. Les composés formés et l'excès de réactif sont séparés par extraction au moyen d'acétate d'éthyle.

V (IV) doit être au préalable oxydé en V (V) et Fe (II) en Fe (III).

Réactifs

Solution aqueuse de cupferron à 6% fraîchement préparée.

Mode opératoire

A 0.5 ml de la solution à essayer, ajouter 0.5 ml de la solution de cupferron. Agiter avec 1 ml d'acétate d'éthyle. Filtrer sur filtre mouillé avec de l'eau. Reprendre la solution filtrée et agiter encore avec 1 ml d'acétate d'éthyle. Filtrer.

La séparation est très rapide et quantitative.

2. Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, peuvent être complexés par addition de cyanure à 10% ajouté goutte à goutte jusqu'à redissolution du précipité de cyanures formés.

3. Les oxydants Ce (IV), Tl (III), Cr (VI) s'ils sont présents, doivent être réduits, par exemple par addition d'un peu de bisulfite. L'excès de SO_2 est alors chassé par ébullition.

Les métaux précieux doivent être séparés, s'il y a lieu par réduction, puis filtration.

Dans ces conditions, la limite de sensibilité est ramenée à 10^{-3} ion-gramme par litre, soit une concentration limite de $3 \cdot 10^{-5}$ en présence de 100 fois plus de Cr (III).

La silice doit être absente de la solution.

II. RÉACTIONS AVEC LES DÉRIVÉS OXYANTHRAQUINONIQUES

1. INTRODUCTION

Les dérivés oxyanthraquinoniques donnent presque toujours des colorations avec les ions considérés ici.

L'influence du nombre et de la position des groupes ^-OH a été étudiée particulièrement par E. RAJMANN (voir F. FEIGL).

Les colorations se déplacent dans le sens: jaune, orangé, rouge, violet, bleu, vert, noir, lorsque la molécule du colorant devient plus lourde et aussi par action d'un ion du groupe de Al^{+3} sur le réactif.

Comme avec les réactifs précédents, surtout Zr, puis Ti et aussi Th donnent souvent des colorations qui résistent en milieu acide fort: Sc, Be, Mg donnent des colorations qui résistent en milieu alcalin.

Les colorations en milieu neutre ou peu alcalin présentent, aussi ici, peu d'intérêt, car elles ne sont pas suffisamment sélectives.

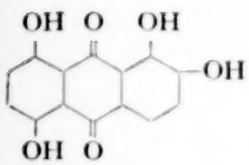
Les fluorescences qui ont lieu très fréquemment sont parfois très sélectives. Elles ont été en général peu étudiées.

Al^{+3} peut être recherché, comme nous l'avons déjà fait précédemment, après séparation par le cupferron.

Les colorants les plus utilisés sont:

la *quinalizarine* ou 1-2-5-8 tétraoxyanthraquinone qui a été proposée pour: Al, Zr, Ga, In, Th, La, Pr, Nd, Ce, Ge, Tl, et Be.

Elle a été adoptée dans le 2ème rapport pour la caractérisation de Be en milieu alcalin (P. WENGER). Depuis le 1er rapport, ce réactif a encore été étudié pour la recherche de Al, Be, Ga, Sc en milieu alcalin, Zr.



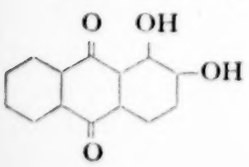
Colour Index: 1045. SCHULTZ: 787

L'alizarine

Elle a été proposée pour: Al, Ga, Nb, In, Zr, Ti, Th.

Colour Index: 1027. SCHULTZ: 778

Elle a été adoptée dans le 2ème rapport pour la recherche de In (P. WENGER) et de Th (P. WENGER).

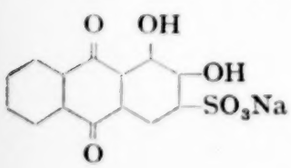


L'alizarine 3-sulfonée

Elle a été proposée pour: Zr, Al, Th, Ti.

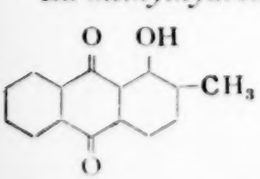
Elle a été adoptée dans le 2ème rapport pour la recherche du zirconium (P. WENGER).

Elle a été proposée par G. BECK pour la précipitation du scandium.

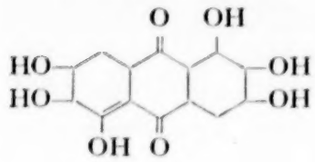


Colour Index: 1034. SCHULTZ: 780

La *méthylhydroxyanthraquinone* pour Al^{+3}.

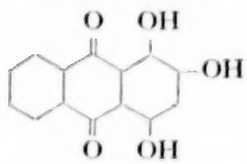


L'acide ruffigallique pour Ct (IV).



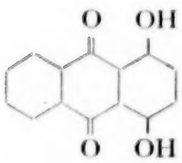
Colour Index: 1052

La *purpurine* et la *purpurine 3-sulfonée* ont été proposées la première pour Zr (IV), la seconde pour Al (III). Cette dernière réaction a été adoptée dans le 2ème rapport (C. J. VAN NIEUWENBURG), à cause de la fluorescence obtenue avec Al^{+3}.



Colour Index: 1037. SCHULTZ: 783

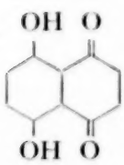
Un certain nombre d'auteurs signalent des fluorescences: d'autres augmentent légèrement la sensibilité par flottation. Pas d'indications sur des extractions possibles.



Les fluorescences sont souvent plus sélectives et plus sensibles avec le glucinium en milieu alcalin: deux composés particulièrement recommandables donnent des fluorescences. Ce sont la *1-amino 4-hydroxy anthraquinone* et la *quinizarine ou 1-4 dioxy*.

Colour Index: 1028

Dérivés oxynaphtoquinoniques



La *naphtazarine* a été proposée pour Al^{+3} et Be^{+2}.

Colour Index: 1019. SCHULTZ: 774

Le coefficient d'absorption a été déterminé par LIEBHAFSKY et WINSLOW pour la quinalizarine, l'alizarine et la purpurine dans le cas du zirconium.

2. BIBLIOGRAPHIE

Oxyanthraquinones

E. RAJMANN, *Dissertation*, Vienne, 1932. — F. FEIGL, *Specific and Special Reactions*, Elsevier Pub. Cy., New-York, 1940.

Quinalizarine

1er rapport: Pr 7 — Nd 7 — La 10 — Al 45 — Ge 25 — Zr 16 — Ce 20 — Tl 29 — Ga 17 — In 20 — Th 29 — Be 25.

2ème rapport: *Be* (P. WENGER).

et: *Al* — G. THANHEISER ET M. WATERKAMP, *Arch. f. Eisenhütt.*, 15 (1941) 129.

Be — A. A. BENEDETTI-PICHLER ET W. F. SPIKES, *Mikrochemie*, 21 (1937) 268. — E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 12 (1941) 674. — G. VENTURELLO, *Ricerca Sci.*, 14 (1943) 256. — P. WENGER, R. DUCKERT ET Y. RUSCONI, *Helv.*, 28 (1945) 295.

Ga — J. DEWAR ET P. GARDINER, *Analyst*, 61 (1936) 536. — H. H. WILLARD ET H. C. FOGG, *J. Am. Ch. Soc.*, 59 (1937) 40. — P. WENGER ET R. DUCKERT, *Helv.*, 25 (1942) 699.

Sc — G. BECK, *Mikroch. Acta*, 2 (1937) 9.

Zr — H. A. LIEBHAFSKY ET E. H. WINSLOW, *J. Am. Ch. Soc.*, 60 (1938) 1776.

Alizarine

1*er rapport*: Al 44 — Ga 18 — Cb 14 — In 19 — Zr 25 — Ti 17 — Th 27.

et: *Zr* — H. A. LIEBHAFSKY ET E. H. WINSLOW, *J. Am. Ch. Soc.*, 60 (1938) 1776.

Al — A. K. BABKO, *Bull. sci. Recueil chim.*, 2, no. 2 (1936) 59. — O. R. CHIODI, *Rev. faculdad cienc. quim., La Plata*, 12 (1937) 117. — A. L. DAVYDOV ET V. S. DEVEKKI, *Zavodsk. Lab.*, 10 (1941) 134.

Th — 2*ème rapport* (P. WENGER).

In — P. WENGER, R. DUCKERT ET Y. RUSCONI, *Helv.*, 28 (1945) 539.

2*ème rapport* (P. WENGER).

Alizarine sulfonée

1*er rapport*: Zr 24 — Al 23 — Th 36 — Ti 5.

2*ème rapport*: Al (VAN NIEUWENBURG); Zr (P. WENGER).

et pour *Al* — KARAOGLANOV, *Z. anal. Ch.*, 114 (1938) 81 et 98. — I. M. KORENMAN, *J. Applied Ch. U.S.S.R.*, 13 (1940) 1722; *Chem. Abstr.* (1941) 3921. — R. N. GOLOWATYI ET V. N. SOLOGUB, *Lab. prakt. U.R.S.S.*, 15 (1940) 23.

Sc — G. BECK, *Mikrochemie*, 27 (1939) 47.

Zr — P. WENGER, R. DUCKERT ET Y. RUSCONI, *Helv.*, 28 (1945) 929.

Résorufine

1*er rapport*: Al 29.

Méthylhydroxyanthraquinone

Al 46.

Acide ruffigallique

Ct 11.

Purpurine

Zr — H. A. LIEBHAVSKY ET E. H. WINSLOW, *J. Am. Ch. Soc.*, 60 (1938) 1776. — K. KERSHNER ET R. DUFF, *J. Ch. Education*, 9 (1932) 1271.

Purpurine sulfonée

1*er rapport*: Al 47.

2*ème rapport*: (VAN NIEUWENBURG).

Naphtazarine

1*er rapport*: Al 30 — Be 28.

1-amino 4-hydroxyanthraquinone

Be et Th — C. E. WHITE ET C. S. LOWE, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 13 (1941) 809. — E. D. PALMES, W. C. ALFORD, F. HYSLOP, A. R. MONOCO ET L. T. HAIRHALL, *U.S. Public Health Service Bull.*, 181 (1945) 10.

Quinizarine

E. D. PALMES, W. C. ALFORD, F. HYSLOP, A. R. MONOCO ET L. T. HAIRHALL, *U.S. Public Health Service Bull.*, 181 (1945) 10. — M. H. FLETCHER, C. E. WHITE ET M. S. SHEFTEL, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 18 (1946) 179.

3. ÉTUDE DES RÉACTIFS OXYANTHRAQUINONIQUES

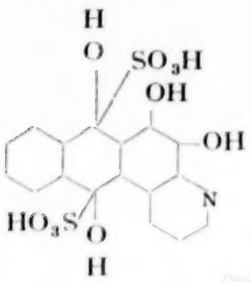
Un certain nombre d'entre eux ont été particulièrement étudiés et adoptés dans le 2ème rapport (voir Bibliographie).

Les caractéristiques sont en général les mêmes que pour les autres réactifs. La sensibilité varie avec le p_H, nous donnons un exemple ci-dessous.

Be^{+2} doit être aussi recherché en milieu alcalin et la réaction avec la quinalizarine présente de l'intérêt dans la mesure où on ne veut opérer en lumière ultraviolette.

Les fluorescences par contre présentent plus d'intérêt, car elles sont souvent plus sensibles et en tous cas plus sélectives. Nous donnons aussi un exemple.

Réactions avec le bleu alizarine S en fonction du p_H



Virage de l'orangé au rose au violet et au noir.
Colour Index: 1067. SCHULTZ: 804

TABLEAU II

LIMITES DE SENSIBILITÉ DU BLEU ALIZARINE EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl 6 N	HCl N	p_H 2·4	p_H 4·5
Zr	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}
Al	—	—	—	10^{-1}
Ga	—	—	—	10^{-2}
Be	—	—	—	10^{-1}
Ti	—	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}
Th	—	—	10^{-1}	10^{-1}

Y, Ce, Sn (IV), Sc, In ne donnent pas de coloration sensible.

Réactions avec la purpurine

La purpurine ou 1-2-4-oxy-anthraquinone a des propriétés voisines de la purpurine 3-sulfonée.

Le réactif en solution alcoolique est jaune-orangé en milieu acide ou neutre et rouge en milieu alcalin.

Les ions considérés font virer le colorant du jaune au rose et au mauve et on obtient des fluorescences jaunes.

La limite de sensibilité pour les colorations et les fluorescences est donnée ci-dessous en ions-grammes par litre à divers p_H.

Réactif

Alizarine purpurine 20% (BAYER): solution alcoolique à 0.1%.

Mode opératoire

Le colorant est d'abord mélangé à la solution-tampon: 1 volume pour 4 volumes. A deux gouttes de la solution à essayer, ajouter quatre gouttes de solution-tampon.

En milieu de NaOH N, on a une fluorescence orangée assez peu sensible seulement avec Be 10^{-3}, Sc $10^{-2.3}$, In $10^{-3.2}$.

TABLEAU III

LIMITES DE SENSIBILITÉ DE LA PURPURINE EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl 6 N	HCl N	p_H 2.4	p_H 4.5
Zr color.	10^{-3}	$10^{-3.5}$	10^{-4}	10^{-4}
fluor.		faibles		
Ti color.	—	—	10^{-2}	10^{-4}
fluor.		pas de fluorescence		
Th color.	—	—	$10^{-3.5}$	10^{-4}
fluor.		faibles		
Ga color.	—	—	10^{-2}	$10^{-4.5}$
fluor.	—	—	10^{-3}	$10^{-5.5}$
Al color.	—	—	—	$10^{-3.5}$
fluor.	—	—	10^{-2}	$10^{-4.5}$
In color.	—	—	très faible	
fluor.		très faible		
Sc color.	—	—	10^{-3}	10^{-3}
fluor.		très faibles		
Y color.	—	—	très faible	
fluor.		pas de fluorescence		
Be color.	—	—	très faible	
fluor.		pas de fluorescence		
Sn (IV) color.	—	—	10^{-1}	10^{-4}
fluor.	—	—	10^{-2}	10^{-5}
Ce color.	—	—	—	—

Remarques

1. En ce qui concerne les colorations, il n'y a ici rien de bien différent de ce que l'on a avec les réactifs déjà décrits. La sensibilité n'est pas mauvaise pour Zr, qui pourrait être recherché en milieu HCl N ; pour Sn (IV) ; pour Al^{+3}, elle est un peu faible.

2. Les fluorescences ont lieu pour Ga, Al et Sn (IV) en milieu de p_H 4.5 La sensibilité est à peu près la même que dans le cas du bleu au chrome et les ions gênants, à part Sn (IV), sont aussi les mêmes. Les constitutions des deux colorants sont cependant très différentes.

3. Les fluorescences en milieu alcalin ont lieu avec les mêmes éléments que dans le cas de la morine.

4. L'addition d'alcool améliore la sensibilité des fluorescences.

Recherche du zirconium au moyen de la purpurine

On peut utiliser cette réaction pour la recherche du zirconium en se plaçant en milieu HCl N.

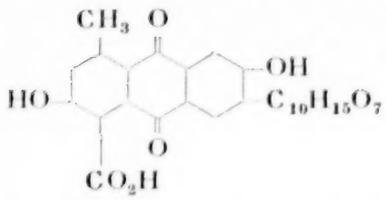
Recherche de l'aluminium et du gallium

Mode opératoire analogue à celui qui est décrit avec le bleu au chrome. Mais ici, Sn (IV) gêne ; la séparation avec le cupferron l'élimine.

III. COCHENILLE ET ACIDE CARMINIQUE

1. INTRODUCTION

La cochenille, ou son constituant principal l'acide carminique, donnent des colorations et des fluorescences avec de nombreux ions du groupe de Al^{+3}.



On peut attribuer ces réactions à la formation de complexes internes grâce aux groupements — OH et — CO_2H voisins.

Ces réactions colorées ont toutes les caractéristiques des réactions déjà étudiées.

L'acide carminique a été proposé pour la recherche du zirconium et du titane en milieu HCl dilué. La cochenille donne des colorations ou des précipités colorés ou des fluorescences avec les terres rares, le thorium et le scandium, avec le glucinium en milieu alcalin. La fluorescence a été signalée avec Al, Ga, Be.

2. BIBLIOGRAPHIE

1er rapport: Al 41 — Zr 27.
2ème rapport: Sc (P. WENGER) — Zr (P. WENGER).
Al — Be — Ga — Terres rares — Th — Sc — Zr

H. GOTO, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 204; 29 (1940) 287. — H. GOTO, *J. Ch. Soc. Japan*, 59 (1938) 547. — G. BECK, *Mikrochem. ver. Mikroch. Acta*, 27 (1939) 47. — P. WENGER, R. DUCKERT ET Y. RUSCONI, *Helv.*, 28 (1945) 872 et 28 (1945) 929. — E. HERZFELD, *Z. anal. Ch.*, 115 (1939) 421.

3. MÉTHODE

Principe

Le réactif est jaune orangé en milieu acide ou neutre. Le virage a lieu au rose, rouge, violet ou bleu.

En milieu alcalin le réactif est rouge; il vire au violet.

Le réactif a une légère fluorescence orangée en milieu acide et une forte fluorescence en milieu alcalin.

Réactifs

Acide carminique 0.01% dans l'alcool.

Solutions-tampons voir page 221.

Mode opératoire

A deux gouttes de solution, ajouter une goutte de réactif, puis deux gouttes de solution-tampon.

Si l'on veut observer la fluorescence, ajouter un égal volume d'alcool. Comparer alors à un essai à blanc.

Les limites de sensibilité sont ici indiquées en ions-grammes par litre en fonction du p_H, pour la coloration et pour la fluorescence.

TABLEAU IV

LIMITES DE SENSIBILITÉ DE L'ACIDE CARMINIQUE EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl 6 N	HCl N	P_H 2.4	P_H 4.5
Zr col.	$10^{-4.3}$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
fl.	—	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Ti col.	—	—	—	$10^{-4.3}$
fl.	—	—	—	—
Th col.	—	—	$10^{-4.3}$	$10^{-4.3}$
fl.	—	10^{-3}	10^{-5}	—
Ga col.	—	—	$10^{-1.3}$	$10^{-4.3}$
fl.	—	—	10^{-3}	10^{-5}
Al col.	—	—	—	$10^{-3.1}$
fl.	—	—	—	$10^{-4.0}$
Sc col.	—	—	10^{-4}	10^{-4}
fl.	—	—	—	10^{-4}
In	coloration et fluorescence négligeables			
Y col.	—	—	—	faible
Ce fl.	—	—	faible	faible
Sn (IV) col.	—	—	—	$10^{-3.3}$
fl.	—	—	10^{-3}	$10^{-5.3}$
Be col.	—	—	—	10^{-2}
fl.	—	—	—	$10^{-3.3}$ en milieu alcalin 10^{-3}

Remarques

1. Comme avec tous les autres réactifs, on a en milieu neutre ou peu alcalin des réactions colorées avec un nombre considérable d'ions. La réaction perd alors de son intérêt.
2. L'étain donne en milieu-tampon acétique une fluorescence très sensible.
3. Le scandium donne une coloration en milieu déjà acide P_H 2.4.

Recherche du zirconium

La recherche du zirconium très sensible et non gênée par le titane en milieu HCl 6N a été proposée dans le 2ème rapport (P. WENGER).

IV. LES RÉACTIONS AVEC LA MORINE EN FONCTION DU P_H

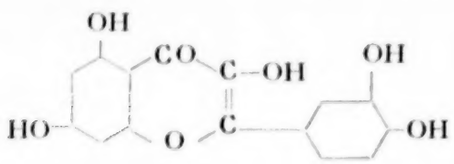
1. INTRODUCTION

La réaction a été décrite dans le 1er rapport de la commission pour les éléments suivants: Al 42 — Be 26 — Ga 21.

Elle a été adoptée pour la recherche de Al^{+3} dans le 2ème rapport (C. J. VAN NIEUWENBURG).

Elle a été reprise par de nombreux auteurs pour la recherche et le dosage fluorométrique de l'aluminium.

L'utilisation en milieu alcalin a permis le dosage fluorométrique du glucinium en présence de presque tous les ions.



Depuis la parution du 1er rapport la morine a été aussi proposée pour la recherche de l'indium, du gallium et du scandium principalement par G. BECK, et du thorium et du zirconium.

La quercétine, isomère de la morine a été aussi proposée pour la recherche de Al^{+3}.

2. BIBLIOGRAPHIE

Al Morine

Z. KARAOGLANOV, *Z. anal. Ch.*, 114 (1938) 81 et 98 et *Ann. Univ. Sofia*, 35 (1938/39) 35. — E. HERZFELD, *Z. anal. ch.*, 115 (1938) 127. — E. A. KOCSIS, *Mikrochemie*, 27 (1939) 180. — C. E. WHITE ET C. S. LOWE, *Ind. Eng. ch. Anal. Ed.*, 12 (1940) 229. — H. GOTO, *Sci. Repts Tohohu Imp. Univ.*, 29 (1940) 204.

Be Morine

E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 12 (1940) 674 et 762. — H. GOTO, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 287.

Ga morine

G. BECK, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 287. — E. HERZFELD, *Z. anal. ch.*, 115 (1938) 131. — P. WENGER ET R. DUCKERT, *Helv.*, 25 (1942) 699.

In morine

G. BECK, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 287. — E. HERZFELD, *Z. anal. Ch.*, 115 (1938) 131.

Sc morine

G. BECK, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 287 et 2 (1937) 9. — S. E. J. JOHNSEN, 1942 d'après E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of traces of metals.*

Th morine

H. GOTO, *J. Ch. Soc. Japan*, 59 (1938) 547.

Zr morine

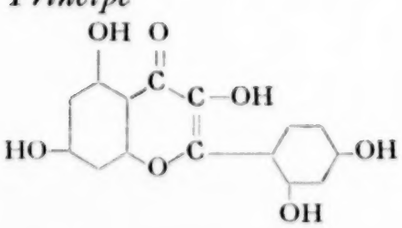
H. GOTO, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 287.

Al Quercétine

A. L. DAVYDOV ET V. S. DEVEKKI, *Zavodsk. Lab.*, 10 (1941) 134.

3. MÉTHODE

Principe



La morine ou pentahydroxy 3-5-7-2′-4′ flavone, donne avec la plupart des ions du groupe de Al^{+3} une fluorescence variant du bleu vert au jaune.

Remarques

1. Les réactions avec la morine sont très sensibles mais peu spécifiques. En milieu neutre un nombre considérable d'ions donnent des fluorescences.

2. Les fluorescences sont en général vertes en milieu acide et jaunes en milieu alcalin.

3. Le réactif est lui-même légèrement fluorescent. On doit donc l'utiliser à faible concentration.

4. Les composés formés sont solubles dans les alcools et par conséquent extractibles par le benzylol, l'amylol, le cyclohexanol.

L'addition d'alcool et le chauffage améliorent la sensibilité.

Réactifs

Morine en solution alcoolique 0.001 %.

Solutions-tampons, voir page 221.

Mode opératoire

A 4 gouttes de solution, ajouter une goutte de réactif, 4 gouttes de solution-tampon. S'il y a un précipité, le séparer avant d'examiner la fluorescence.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons la limite de sensibilité en ions-grammes par litre en fonction du p_H de la solution.

TABLEAU V

LIMITES DE SENSIBILITÉ DE LA MORINE EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl 10 N	HCl 6 N	HCl N	pH 3	pH 4-5	pH 9.2	NaOH 2 N
Zr (IV) . . .	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}		
Ti (IV) . . .	—		aucune fluorescence			—	—
Th (IV) . . .	—	—	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	—	—
Ga (III) . . .	—	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}	—	—
Al (III) . . .	—	—	10^{-1}	10^{-3}	10^{-4}	—	—
In (III) . . .	fluorescences faibles		—	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	—
Sc (III) . . .	fluorescences faibles		10^{-3}	$10^{-4.3}$	$10^{-4.3}$	—	10^{-4}
Y (III) . . .	fluorescences faibles		—	10^{-2}	10^{-3}	—	—
Ce (III) . . .	fluorescences faibles		—	10^{-2}	10^{-4}	—	—
Be (II) . . .	—	—	—	1	10^{-1}	—	$10^{-4.7}$
Sb (III) . . .	—	—	10^{-3}	—	—	—	—
Sn (IV) . . .	—	—	—	10^{-4}	10^{-5}	—	—

Remarques

1. On voit que la réaction est spécifique et sensible pour le zirconium en milieu HCl 10 N.

2. Elle est quasi-spécifique pour le glucinium en milieu alcalin.

3. On peut essayer de distinguer Al, Ga, In, Sc (G. BECK) en utilisant les propriétés des complexes fluorhydriques, tartriques et carboniques, mais les sensibilités se trouvent diminuées et il reste difficile de distinguer 1 partie d'un élément en présente de 1000 parties de chacun des autres.

4. Les ions gênants sont ceux qui sont oxydants et qui détruisent la morine; ceux qui sont colorés et qui empêchent ainsi la fluorescence; ceux qui complexent les ions recherchés et dont on se débarrasse au début de l'analyse.

4. RECHERCHE DU ZIRCONIUM PAR LA MORINE EN MILIEU ACIDE FORT

Réactifs

Morine en solution alcoolique 0.001%.
Acide chlorhydrique concentré 12 N.

Mode opératoire

A 2 gouttes de solution, ajouter une goutte de réactif et 10 gouttes d'acide concentré. Examiner en lumière ultra-violette.

Sensibilité

Limite de dilution: 10^{-5} soit environ 10^{-4} ion-gramme par litre.

Spécificité

Aucun ion ne donne dans ces conditions de fluorescence.

La fluorescence est empêchée par les ions colorés en jaune ou en rouge en milieu HCl 10 N et par ceux qui oxydent le réactif: Cu^{+2}, Fe^{+3}, V (V) et Cr (VI), les métaux précieux: or et mine du platine.

5. RECHERCHE DU GLUCINIUM PAR LA MORINE EN MILIEU ALCALIN

Réactifs

Morine 0.005% dans l'alcool.
NaOH 4 N: 40 ml de „lessive de soude" + 60 ml d'eau.

Mode opératoire

Dans un microtube, placer 4 gouttes de solution, 2 gouttes de réactif, puis 6 gouttes de NaOH 4 N.

La fluorescence jaune déjà visible à la lumière du jour doit être examinée en lumière ultra-violette.

Sensibilité

Elle dépend de l'intensité de la lumière ultra-violette. Nous avons trouvé une fluorescence encore forte pour une limite de dilution de 10^{-6}, soit 10^{-4} ion-gramme par litre.

E. B. SANDELL, a atteint une limite de dilution de 10^{-9}.

Spécificité

Très peu de corps donnent une fluorescence notable .Li^{+1} en grandes quantités donne une légère fluorescence. Sc^{+3} qui se redisssout légèrement en milieu alcalin, donne une légère fluorescence. Beaucoup de zinc donne une fluorescence légère

que l'on fait disparaître par addition de cyanure. Beaucoup de Ca^{+2} donne une très légère fluorescence qui disparaît par addition de pyrophosphate.

De nombreux hydroxydes précipitent en milieu alcalin et les précipités adsorbent la morine en donnant souvent une fluorescence. On doit donc filtrer les hydroxydes après précipitation complète et avant d'ajouter le réactif.

Les ions colorés diminuent ou empêchent la fluorescence. Ils sont peu nombreux dans les conditions de l'essai: Cr (III) en concentration 10^{-1} ramène la limite de dilution à 10^{-5}. CrO_4^{-2} gêne, il doit être réduit au préalable. Les métaux précieux Au (III), Pt (IV) doivent être séparés. U (VI), W (VI), V (IV), V (V) diminuent la sensibilité.

6. RECHERCHE DE L'ALUMINIUM PAR LA MORINE

L'aluminium peut être recherché au moyen de la morine (C. J. VAN NIEUWENBURG).

Les ions gênants: Zr, Th, Ga, Fe III, etc. . . . peuvent être séparés, comme nous l'avons indiqué dans le cas de l'aluminon.

V. RÉACTIONS AVEC L'HÉMATOXYLINE

1. BIBLIOGRAPHIE

L'hématoxyline a été proposée pour la recherche de divers ions en particulier l'aluminium et le chrome. Son emploi a été repris pour le dosage colorimétrique de l'aluminium.

1er rapport: Al 43.
H. W. KNUDSON, V. W. MELOCHE ET C. JUDAY, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 12 (1940), 715.
TARTAKOVSKII, *Zavodsk. Lab.*, 9 (1940) 971.

2. MÉTHODE

Principe

L'hématoxyline est jaune ou rouge selon le p_H. Elle vire vers le rouge puis le violet avec la plupart des ions du groupe de Al^{+3}.

Réactifs

Hématoxyline 0.2% dans l'alcool.
Solutions-tampons (voir page 221).

Mode opératoire

Tube ou godet. A deux gouttes de solution-tampon, ajouter une goutte de réactif et une goutte de solution à étudier.

TABLEAU VI

LIMITES DE SENSIBILITÉ DE L'HÉMATOXYLINE EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl 6 N	HCl N	pH 2.4	pH 3.0	pH 4.5
Zr (IV)	—	10^{-4}	—	—	$10^{-4.3}$
Ti (IV)	—	—	10^{-3}	—	10^{-3}
Th (IV)	—	—	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}
Ga (III)	—	—	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}
Al (III)	—	—	10^{-1}	$10^{-2.5}$	10^{-3}
Y (III)	—	—	—	—	10^{-1}
Ce (III)	—	—	—	—	10^{-1}
Be (II)	—	—	—	—	—
Sn (IV)	—	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}

Sc (III) et In (III) donnent des colorations très faibles à p_H 4.5.

Remarques

1. Le glucinium ne donne pas de réaction à p_H 4.5. Différence avec l'aluminium. Malheureusement, la réaction est peu sensible avec l'aluminium.

Le glucinium réagit en milieu alcalin comme c'est souvent le cas. Il y a virage du bleu au rouge.

2. Le zirconium agit seul en milieu HCl N.

3. L'étain donne une réaction très sensible en milieu tampon acétique. Les ions $CH_3\,CO_2^-$ dus au tampon le maintiennent en solution.

4. La réaction est lente. Les modes opératoires colorimétriques utilisent d'abord le milieu alcalin, ce qui rend les réactions rapidement complètes. On revient ensuite en milieu acide. Mais en analyse qualitative, si on opère en présence de beaucoup d'ions, la redissolution des précipités formés est gênante et on fixe difficilement le p_H final.

E. B. SANDELL indique ainsi pour l'aluminium une limite de dilution de $10^{-7.3}$ par spectrophotométrie.

3. RECHERCHE DU ZIRCONIUM PAR L'HÉMATOXYLINE

Même mode opératoire que précédemment: la solution-tampon est constituée par de l'acide chlorhydrique 2 N.

Les ions gênants sont Mo (VI) et W (VI) qui donnent une coloration. Les métaux précieux gênent aussi.

Les ions colorés diminuent la sensibilité: Fe (III); V (V), V (IV), Cr (VI).

Limite de dilution: 10^{-5}.

VI. COLORANTS OXYAZOÏQUES

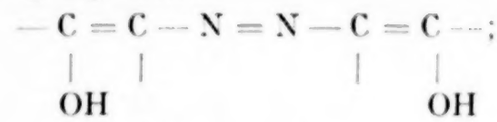
1. INTRODUCTION

Les colorants qui possèdent un groupe -OH et un groupe azo — N = N⁻ en ortho l'un par rapport à l'autre sont susceptibles de donner des complexes internes

colorés utilisables. Un grand nombre de colorants chromatables font partie de ce groupe.

Comme la plupart des autres réactifs, ils donnent des changements de couleur avec les ions du groupe de Al^{+3} et en fonction du p_H d'une façon analogue.

La fluorescence est particulièrement sélective avec un certain nombre de colorants qui contiennent le groupement

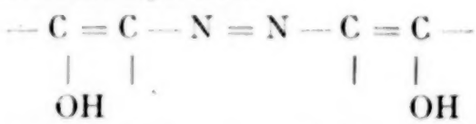


seuls, Ga^{+3} et Al^{+3} donnent une fluorescence.

La benzopurpurine 4B a été proposée pour la recherche de Al^{+3}.

E. KOCSIS, *Mikrochemie*, 27 (1939) 180.

Fluorescences avec les colorants à fonction



WHITE ET LOWE[2] ont proposé pour la recherche de l'aluminium en présence du glucinium, le bleu noir pontachrome R ou sel de zinc du 2-oxy 4- sulfo naphtalène (Colour Index no. 202). On obtient une fluorescence rouge orangée en milieu peu acide.

BOURSTYN[3] a effectué des essais avec les colorants correspondants de firmes françaises, en particulier avec le bleu au chrome N.

RADLEY[4] a signalé deux colorants, le rouge solochrome R S (C.I. no. 169) qui donnent avec Al^{+3} et Ga^{+3} une fluorescence en milieu acide et en présence d'alcool. Puis il a étudié[5] une série de colorants qui figurent dans le tableau donné plus loin.

Enfin, très récemment, A. WEISSLER ET C. E. WHITE ont proposé les colorants no. 201 et no. 169 (voir le tableau) pour le dosage fluorimétrique de traces d'aluminium. L'influence du p_H, du temps, des concentrations, de la température a été étudiée, en particulier avec le bleu au chrome (no. 202).

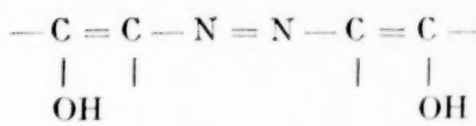
2. BIBLIOGRAPHIE

[2] C. E. WHITE ET LOWE, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 9 (1937) 439 et 13 (1941) 810.
[3] M. BOURSTYN, *Bull. soc. Chim.*, 8 (1941) 533.
[4] J. A. RADLEY, *Analyst*, 63 (1938) 266.
[5] J. A. RADLEY, *Analyst*, 68 (1943) 369.
[6] A. WEISSLER ET C. E. WHITE, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 18 (1946) 530.
[7] H. MOUREU, P. CHOVIN ET L. TRUFFERT, *Ann. ch. anal.*, 27 (1945) 104.

3. MÉTHODE

Les colorants utilisables

Tous les composés décrits sont des colorants azoïques qui comportent le groupement



Ils donnent un complexe interne avec l'aluminium.

Nous avons essayé un grand nombre de colorants afin de préciser quels sont ceux qui sont les plus intéressants. Les plus importants figurent dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU VII

COLORANTS AZOÏQUES DONNANT UN COMPLEX INTERNE AVEC L'ALUMINIUM ET AVEC LE GALLIUM

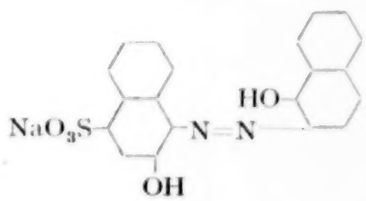
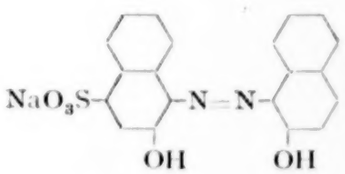
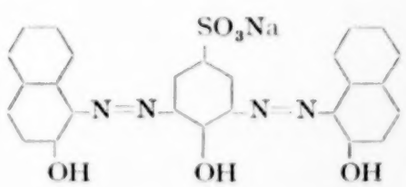
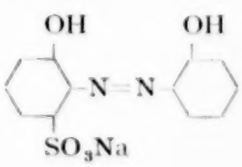
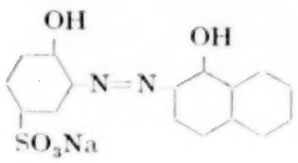
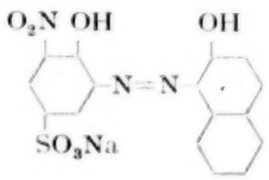
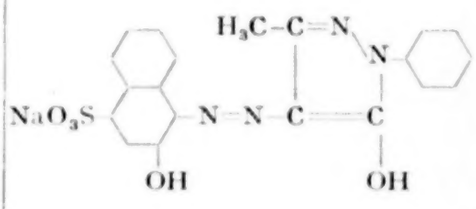
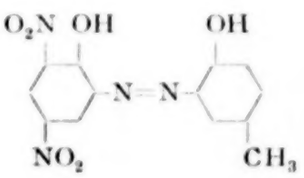
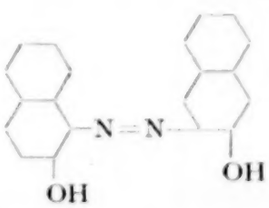
Nr au Colour Index (et au Schultz)	Nom du colorant	Formule	Réactions avec Al^{+3}	avec G
201 (180)	Bleu au chrome N B (CN) Noir solochrome 6 BFA (6)		Fluorescence ro orangée soluble d l'amylol	colorat violett
202 (181)	Bleu au chrome acide 2R(By) Bleu noir au chrome NR (lab. munic.) (7) Bleu noir Pontachrome R (2) Bleu noir solochrome BS (5)		mêmes réactions	
203 (183)	Noir néochrome N T (CN) Noir solochrome T S (5)	201 nitré en 5	mêmes réactions	
204 (184)	Noir solochrome AS (5)	202 nitré en 5		
336 (288)	Noir palatin au chrome F (Bad) Noir palatin au chrome FN (Bad) Bleu noir alizarine au chrome (St D.) Noir alizarine acide SET (M)		virage du rose rouge violet Fluorescence oran gée soluble dans l'amylol	
337 (289)	Noir alizarine acide SN (M) Noir alizarine acide SNT (M)	336 monosulfoné	Mêmes réactions	
169	Violet solochrome RS (4) Violet Pontachrome SW (6)			

TABLEAU VII (continué)

Nr au Colour Index (et Schultz)	Nom du colorant	Formule	Réactions avec Al^{+3}	avec Ga^{+3}
(157)	Noir diamant au chrome N P V (CN) Noir au chrome PV (St D.) Noir diamant PV (By) Brun solochrome EBS (5) Rouge solochrome PGS (5) Noir solochrome PV (5)		Virage du rouge au violet insoluble dans l'amylol à la différence du colorant	
(159)	Noir alizarine R (M) Noir au chrome acide NR (CN) Gris solide solochrome RAS (5)		Virage du violet au rouge fluorescence rouge orangée sol. dans l'amylol	
(29)	Bordeaux salicine R (K)		Virage du jaune au rose	rouge
	Rouge solochrome ERS (4)		Fluorescence jaune sol. dans l'amylol	
	Brun olive métachrome G (Agfa)		Virage du brun au rose sol. amylol	rouge
	Noir d'anthracène au chrome F (C) Noir d'anthracène au chrome 5 B (C) Noir d'anthracène au chrome P extra (C)			virage au violet au bleu au violet insol. amylol

N = Compagnie Nationale des Matières Colorantes — By = Bayer — Bad = Badische — D. = Saint-Denis — M = Meister Lucius — K = Kalle — C = Casella.

Il résulte de nos essais que la présence du groupement indiqué est nécessaire. Elle n'est pas suffisante, en particulier la présence de — SO_3H en ortho par rapport au groupe azoïque semble empêcher la réaction.

Colorations observées

Avec presque tous les colorants, l'addition d'aluminium tend à faire virer le

colorant du rose au rouge, puis au violet. Le gallium provoque un changement de couleur du même genre, mais toujours beaucoup plus accentué; parfois on obtient une coloration franchement bleue (noir d'anthracène au chrome 5 B).

La fluorescence rouge, rouge orangée ou jaune est observable avec certains colorants seulement, mais toujours à la fois avec l'aluminium et avec le gallium.

Choix des conditions opératoires

Les meilleures conditions sont les suivantes: p_H 4—5 pour l'aluminium, par exemple tampon acétique. En milieu tampon chloracétique. p_H 1.5 à 3.0 ou en milieu acide acétique, p_H 2.0 à 2.5, la fluorescence due à l'aluminium diminue beaucoup, celle du gallium demeure inchangée.

Il en est de même pour les colorations observables à la lumière du jour.

L'addition d'alcool augmente considérablement la sensibilité des fluorescences. On peut extraire souvent le composé fluorescent ou le composé coloré au moyen d'un alcool peu soluble dans l'eau, l'amylol par exemple.

La réaction est lente, on l'accélère notablement en tiédissant.

Choix du réactif

Les deux réactifs qui sont les plus sensibles sont le no. 202 et le no. 652. Nous avons finalement adopté le no. 202 qui est fabriqué par le plus grand nombre de firmes de matières colorantes. C'est le colorant préconisé par WHITE ET LOWE[2].

Nos essais ont porté sur le bleu au chrome acide 2 R Bayer et sur un bleu au chrome N R préparé par les services scientifiques du Laboratoire Municipal de Paris. Des essais rapides avec les colorants suivants ont montré qu'ils sont également utilisables, bien que certains d'entre eux aient une légère fluorescence propre: Noir palatin au chrome 6 B (BADISCHE). Noir salicine U L (KALLE). Noir bleu diamant E B (BAYER). Noir salicine U (KALLE). Noir bleu au chrome N R (Compagnie nationale des matières colorantes). Bleu au chrome N D (ST-DENIS) Noir bleu anthracène B E (CASELLA).

Réactifs

Solution aqueuse du colorant 0.01%.

Solution tampon acétique: acide acétique concentré 12 ml, acétate de sodium 28 g, pour 100 ml.

4. RECHERCHE DE L'ALUMINIUM

1. Dans un tube à essais, ajouter: une goutte de solution tampon, une goutte de colorant, une goutte de la solution à essayer, trois gouttes d'alcool, tiédir.

2. On peut encore opérer ainsi: à 0.5 ml de solution, ajouter 0.5 ml de solution-tampon, 5 gouttes de colorant. Tiédir. Ajouter 0.5 ml d'amylol. Agiter. Laisser décanter.

Observer dans la chambre noire en lumière de WOOD. En présence de Al^{+3} on observe une fluorescence orangée.

Un essai à blanc donne en général une fluorescence négligeable.

Les essais peuvent être effectués dans des tubes de verre.

Sensibilité

La limite de sensibilité dépend de l'intensité de la lumière ultra-violette utilisée. De meilleurs résultats sont obtenues avec des tubes de quartz.

WEISSLER ET LOWE[6] indiquent environ 0.01 γ/ml, soit une concentration limite de 10^{-8}.

Avec notre mode opératoire moins sensible, nous avons obtenu 0.1 —0.2 γ/ml, soit une concentration-limite de 10^{-7}, soit 10^{-6} ion-gramme par litre.

La réaction est donc très sensible.

En milieu de p_H 2.5, la sensibilité est environ 100 fois plus faible.

Spécificité

Nous avons essayé séparément tous les ions qui peuvent se trouver dans la solution chlorhydrique à analyser à la concentration 10^{-1} moléculaire. Nous avons ensuite effectué des essais avec des solutions 10^{-4} moléculaires en Al^{+3} et 10^{-1} moléculaires pour chaque ion étranger, soit 1000 fois plus concentrées en ion étranger qu'en aluminium.

Peu d'ions donnent des fluorescences notables. Seul Ga^{+3} donne une fluorescence rouge. Même sensibilité qu'avec Al^{+3}.

Les ions colorés diminuent la fluorescence et par conséquent la sensibilité de la réaction: Cr (III), U (VI) légèrement; Co (II), Mo (VI) notablement; Ni (II), Cu (II), Fe (III), Ti (IV), V (IV), V (V) empêchent la fluorescence.

Fe (II) gêne car à p_H 4.5 il s'oxyde assez rapidement à l'air en Fe (III).

Les ions qui précipitent Al^{+3} diminuent ou empêchent la fluorescence suivant leur concentration: beaucoup d'ions arséniques et phosphoriques.

Les ions suffisamment oxydants détruisent le réactif: Ce (IV), Tl (III), Au (III), Pt (IV).

Cr (VI) gêne peu. Il diminue légèrement la sensibilité à cause de sa couleur.

Les ions qui complexent Al^{+3}: $C_2O_4^{-2}$, F^{-1}, etc. . . . diminuent ou empêchent la fluorescence; on s'en débarrasse avant toute analyse des cations.

Elimination des ions gênants

1. Fe (III), Mo (VI), V (V), Ti (IV), Ga (III) peuvent être séparés de l'aluminium par le cupferron en milieu HCl 1.5 N. Les composés formés et l'excès de réactif sont séparés par extraction au moyen d'acétate d'éthyle.

V (IV) doit être au préalable oxydé en V (V) et Fe (II) en Fe (III).

Réactif

Solution aqueuse de cupferron à 6% fraîchement préparée.

Mode opératoire

A 0.5 ml de la solution à analyser, ajouter 0.5 ml de la solution de cupferron. Agiter avec 1 ml d'acétate d'éthyle. Filtrer sur filtre mouillé avec de l'eau. Reprendre la solution filtrée et agiter encore avec 1 ml d'acétate d'éthyle. Filtrer.

La séparation est très rapide et quantitative.

2. Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} peuvent être complexés par addition de cyanure à 10% goutte à goutte juste à redissolution du précipité des cyanures formés.

Co^{+2} seul diminue alors la sensibilité par suite de la coloration jaune du cobalticyanure formé.

3. Les oxydants Ce (IV), Tl (III), s'ils sont présents, doivent être réduits, par exemple par addition d'un peu de bisulfite. L'excès de SO_2 est alors chassé par ébullition.

Les métaux précieux doivent être séparés, s'il y a lieu, par réduction, puis filtration.

5. RECHERCHE DU GALLIUM

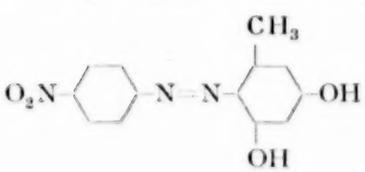
Le gallium peut être recherché par le bleu au chrome par le mode opératoire précédent; mais Al^{+3} gêne.

Or, le problème est en général la recherche de peu de gallium en présence de beaucoup d'aluminium et les faibles différences de propriétés entre les éléments, qui seraient utilisables pour éviter une séparation: différence de stabilité des complexes fluorhydriques, influence du p_H, ne sont pas suffisantes dans le cas présent.

Il faut donc, avant de rechercher le gallium effectuer une séparation. S. LACROIX a montré que l'on peut séparer Ga^{+3} de Al^{+3} par extraction de l'oxinate de gallium par le chloroforme à p_H 2.0.

6. QUELQUES AUTRES DÉRIVÉS OXYAZOÏQUES

Le p-nitrobenzène azo-orcinol a été proposé en milieu alcalin: 1er rapport Be 27, et adopté pour la recherche du glucinium 2ème rapport (P. WENGER). De nombreux ions gênent, en particulier Mg^{+2}.



Le p-nitrobenzène azo résorcinol a été indiqué dans le premier rapport, en particulier pour la recherche de Mg^{+2}. Il est voisin du précédent.

L'acide p-nitrobenzène azo chromotropique et aussi l'acide benzène azo chromotropique, ainsi que le p-nitrobenzène azo α-naphtol ne permettent pas de déceler Be^{+2}.

Be p-Nitrobenzène azo Orcinol et Résorcinol

2ème rapport (P. WENGER). — F. KULCSAR, *Eng. Mining J.*, 144 (1943) 103. — W. STROSS ET G. H. OSBORN, *J. Soc. Ch. Ind.*, 63 (1944) 249. — P. WENGER, R. DUCKERT ET Y. RUSCONI, *Helv.*, 28 (1945) 925. — F. KULCSAR, *Chemist Analyst*, 34 (1945) 28, 29, 39.

VII. POLYPHÉNOLS ET OXYACIDES

1. INTRODUCTION

Les phénols, les polyphénols et les oxyacides donnent aussi de nombreuses colorations, particulièrement avec le titane et aussi avec le cérium.

Les principaux composés proposés sont: la pyrocatéchine, le pyrogallol, le phénol, le gaïacol, la vanilline, l'aldéhyde pyrogallol, l'acide dihydroxymaléique, de nombreux acides mono oxy-benzoïques: l'acide résorcylique, l'acide salicylique, l'acide protocatéchique, l'acide gallique, le tannin, l'acide chromotropique, l'acide sulfosalicylique, des alcaloïdes, et en milieu acide sulfurique concentré: le thymol, l'hydroquinone, etc.... On trouvera tous ces réactifs décrits dans le premier rapport.

L'acide chromotropique a été adopté dans le deuxième rapport pour la recherche du titane (C. J. VAN NIEUWENBURG).

2. BIBLIOGRAPHIE

Ce, premier rapport et:

Phénols variés

E. HERZFELD, *Z. anal. ch.*, 115 (1938) 421. — J. KISSER ET Y. KONDO, *Mikrochemie*, Festschrift HANS MOLISCH (1936) 259.

50 *Phénols*

P. WENGER, R. DUCKERT ET J. RENARD, *Helv.*, 28 (1945) 1479.

Pyrogallol

F. M. SHEMYAKIN, *Comptes rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 15 (1937) 347.

Morphine

F. M. SHEMYAKIN, *Comptes rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 14 (1937) 115. — F. M. SHEMYAKIN ET V. A. VOLKOVA, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 7 (1937) 1553.

Acide gallique

F. M. SHEMYAKIN, *Comptes-rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 15 (1947) 347. — F. M. SHEMYAKIN ET V. A. VOLKOVA, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 7 (1937) 1553.

Brucine

F. M. SHEMYAKIN, *Comptes rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 14 (1937) 115. — F. M. SHEMYAKIN, V. A. VOLKOVA ET A. S. BOZHKO, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 5 (1935) 1452 et 8 (1938) 452.

Th et Ga — Dérivés dihydroxylés variés

V. I. KUZNETSOV, *Comptes-rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 33 (1941) 45.

Terres rares — Pyrogallol. Acide gallique. Morphine

F. M. SHEMYAKIN, *Comptes-rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 15 (1937) 347. — F. M. SHEMYAKIN ET V. A. VOLKOVA, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 7 (1937) 1553.

Ti — Acides monohydroxybenzoïques

H. GOTO, *Science Repts Tohoku Imp. Univ.*, 29 (1940) 287.

Acide gallique

M. SCHENK, *Helv.*, 19 (1936) 1127.

Acide chromotropique

2ème rapport: (P. WENGER). — PJATSCHENKO ET RAJETZKI, *Z. anal. Ch.*, 113 (1938) 42. — P. KLINGER, E. STENGEL ET H. WIRTZ, *Metall Erz*, 38 (1941) 124. — G. TANHEISER ET M. WATERKAMP, *Arch. f. Eisenhütte*, 15 (1941) 129. — A. v. ENDRÉDY ET F. BRUGGER, *Z. anorg. Ch.*, 249 (1942) 276. — V. I. KUZNETZOV, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 14 (1944) 902. — R. VANOSSI, *Anales asoc. quim. Argentina*, 32 (1944) 5.

Dérivés dihydroxylés variés
V. I. KUZNETSOV, *Comptes-rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 33 (1941) 45.
Dihydroxyd 3-5, benzène disulfonate 1-2
J. H. YOE ET A. L. JONES, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 16 (1944) 111. — J. H. YOE ET A. R. ARMSTRONG, *Science New-York*, 102 (1945) 207.
Zr — Dérivés dihydroxylés variés
V. I. KUZNETSOV, *Comptes rendus acad. sci. U.S.S.R.*, 33 (1941) 45.

3. MÉTHODE

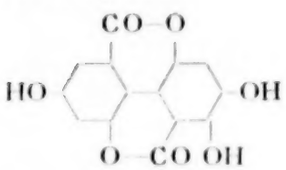
Recherche du titane

Un grand nombre de ces réactifs sont peu sensibles et peu sélectifs. Quelques-uns sont cependant satisfaisants pour la recherche du titane.

L'acide chromotropique a été adopté dans le 2ème rapport (C. J. VAN NIEUWENBURG).

Le thymol en milieu H_2SO_4 concentré est un réactif très sensible et spécifique. Mais de nombreux sulfates insolubles en ce milieu (Fe (III), Al, etc. . . .) précipitent et gênent.

La résoflavine



Parmi les composés que nous avons essayés, la résoflavine semble l'un des meilleurs.

Le virage se produit du jaune à l'orangé, puis au rouge avec formation d'un précipité en milieu concentré.

Colour Index: 1015. SCHULTZ: 771.

Réactif

Résoflavine (Badische) 0.1 % dans l'alcool.

Mode opératoire

A une goutte de solution, ajouter deux gouttes de solution-tampon et une goutte de réactif.

Nous avons comparé les sensibilités de divers réactifs:

TABLEAU VIII

LIMITES DE SENSIBILITÉ DE LA RÉSOFLAVINE EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	HCl N	P_H 4.5
Pyrocatéchine		10^{-4}
Acide salicylique		$10^{-3.3}$
Acide gallique	10^{-2}	10^{-4}
Acide sulfosalicylique		$10^{-3.3}$
Acide chromotropique	10^{-3}	$10^{-3.7}$
Résoflavine		10^{-5}

Remarques

Avec la résoflavine, de nombreux ions donnent une coloration jaune peu sensible Avec Ti (IV) la réaction est plus sensible et plus spécifique qu'avec l'eau oxygénée ; elle est plus sensible qu'avec l'acide chromotropique.

C. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE ARSÉNIQUE ET LES ACIDES ARSINIQUES

1. SÉPARATIONS ET CARACTÉRISATIONS

L'acide arsénique et l'acide phosphorique précipitent en milieu acide fort seulement un petit nombre d'ions: Zr (IV), Ti (IV), Th (IV), Sn (IV), Ce (IV),Nb(V), Ta (V).

L'acide phosphorique en milieu HCl 2-3 N a été proposé pour la caractérisation de Zr. L'acide arsénique permet une séparation sélective de Zr et Ti utilisable pour la caractérisation ultérieure du titane.

Les acides arsiniques donnent des précipitations plus complètes et plus sensibles.

L'acide métanitrophénylarsinique a été proposé pour le zirconium et le thorium et aussi les acides phényl, p-oxy phényl, n-propyl-arsiniques. En milieu suffisamment acide, la précipitation peut être spécifique du zirconium, en particulier avec l'acide n-propylarsinique. Gênent: Cb (V), Ta (V), W (VI), Mo (VI), Ti (IV), Sn (IV). Cb (V) et Ta (V) sont rarement en solution en l'absence d'ions complexants; Mo (VI), W (VI), Ti (IV) peuvent être maintenus en solution au moyen d'eau oxygénée. Sn (IV) ne précipite pas en milieu suffisamment chlorhydrique.

La caractérisation est encore plus sensible par utilisation de composés azoarsiniques, qui donnent des précipités colorés. Ainsi, avec l'acide paradiméthylamino azo phénylarsinique, Zr (IV) peut être caractérisé avec sécurité et sensibilité en présence des autres cations (*2ème rapport*, P. WENGER).

2. BIBLIOGRAPHIE

13 *dérivés arsiniques*, H. KAPULITZAS, *Dissertation*, Vienne, 1939 (F. FEIGL, *Specific and Special Reactions*, Elsevier Publ. Cy. New-York, 1940).

Acide phosphorique

N. A. TANANAEV ET A. V. TANANAEVA, *Z. anal. Ch.*, 104 (1936) 346. I. P. ALIMARIN, *Z. anal. Ch.*, 106 (1936) 276 et *J. Angew. ch.* (russ.), 9 (1936) 1697, C.B. (I) (1938) 3372.

Acide arsénique

1er rapport: Ti 28.

2ème rapport (P. WENGER).

Acide métanitrophénylarsinique

1er rapport: Zr 5 — Th 18.

Acide phénylarsinique

Th — L. E. KAUFMAN, *J. Applied Ch. U.S.S.R.*, 10 (1937) 1648. — P. WENGER ET R. DUCKERT, *Helv.*, 25 (1942) 1110 et 26 (1943) 416.

Acide hydroxyphénylarsinique

Ti — F. RICHTER, *Z. anal. Ch.*, 121 (1941) 1.

Acide n-propyl arsinique

Zr — ARNOLD ET CHANDLEE, *J. Am. Ch. Soc.*, 57 (1935) 8. — CHANDLEE, *J. Am. Ch. Soc.*, 57 (1935) 591. — GEIST ET CHANDLEE, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 9 (1937) 169. — HAEKL, *Z. anal. Ch.*, 1 (1941) 122.

Arrhénal

CHANDELLE, *Bull. soc. chim. Belg.*, 47 (1938) 182.

Acide paradiméthylaminoazophénylarsinique

Zr — *1er rapport*: Zr 28.

2ème rapport (P. WENGER). — V. D. NAZARENKO, *J. Applied Ch. U.S.S.R.*, 10 (1937) 1696. — W. G. HAYES ET E. W. JONES, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 13 (1941) 603.

Dérivés azoarsiniques variés

Zr, Ti, Th, terres rares — V. I. KUZNETZOV, *Comptes rendus acad. sci. U.R.S.S.*, 31 (1941) 898, C.A. 845 (1943). — V. I. KUZNETZOV ET N. A. VASYUMINA, *J. Gen. Ch. U.S.S.R.*, 10 (1940) 1203, C.A. 2869 (1941).

D. CONCLUSIONS

Parmi les réactifs proposés depuis le 1er et le 2ème rapports de la Commission des réactifs analytiques, quels sont ceux qui apportent une amélioration dans le sens de la sensibilité et aussi de la sélectivité par rapport aux réactifs précédemment adoptés par la Commission? Ou encore quels sont les réactifs qui permettent la recherche d'un élément en présence des autres avec le minimum de séparations?

Zirconium

Il est facile à identifier en milieu acide fort dilué au moyen des réactions indiquées dans le 2ème rapport en particulier avec l'acide paradiméthylaminoazoarsinique (en présence d'eau oxygénée).

On peut aussi le rechercher par l'hématoxyline et par la morine.

Titane

La réaction de précipitation de l'arséniate en présence de zirconium puis recherche avec l'eau oxygénée du 2ème rapport (C. J. VAN NIEUWENBURG) permet de rechercher le titane en présence des autres éléments.

Parmi les réactifs non spécifiques, la résoflavine paraît intéressante par sa sensibilité.

Aluminium

Une nouvelle réaction intéressante est celle avec le bleu au chrome, beaucoup plus sélective et sensible que les réactions décrites précédemment.

Cependant, en l'absence de glucinium, un grand nombre de réactifs conviennent, par exemple la morine (2ème rapport, C. J. VAN NIEUWENBURG). Cette réaction est en effet aisément rendue spécifique si on effectue une séparation préalable simple par le cupferron avec extraction au moyen d'un liquide non miscible comme l'acétate d'éthyle.

Gallium

Le bleu au chrome donne une réaction sensible et sélective. Pour la caractérisation de peu de gallium en présence de beaucoup d'aluminium, ce qui est le cas général, nous proposons une séparation préalable par extraction par le chloroforme de l'oxinate de gallium à p_H 2.0 (S. LACROIX, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 260).

Indium

Aucune réaction meilleure que celles du 2ème rapport.

Glucinium

Un certain nombre de réactifs qui donnent des fluorescences en milieu alcalin constituent un progrès par leur sensibilité et leur sélectivité; ce sont la morine, la 1-amino-4-oxyanthraquinone et la quinizarine (1—4 dioxyanthraquinone). La morine convient très bien pour l'analyse qualitative.

RÉSUMÉ

Les réactifs nouveaux ou l'utilisation nouvelle d'anciens réactifs qui ont été proposés depuis le 1er et le 2ème rapports de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux pour l'aluminium, le glucinium, le titane, le zirconium, le gallium, l'indium, le scandium, l'yttrium, les terres rares et le thallium, ont été étudiés.

Nous avons cherché par ailleurs à rendre les réactions spécifiques de l'ion recherché.

Nous avons étudié quelques réactifs et quelques modes opératoires inédits.

Nous proposons comme complément aux réactions décrites dans le 2ème rapport: le bleu au chrome pour la recherche de l'aluminium et du gallium, la morine en milieu alcalin pour la recherche du glucinium.

Certaines autres réactions présentent de l'intérêt: le zirconium par l'hématoxyline et la morine, le titane par la résoflavine, le glucinium par la quinizarine ou par la 1-amino 4-oxy anthraquinone.

Certaines séparations sont intéressantes: extraction par l'acétate d'éthyle des cupferronates avant la recherche de Al^{+3}; extraction de l'oxinate de gallium par le chloroforme à p_H 2.0 en vue de sa séparation de grandes quantités de Al^{+3}.

SUMMARY

New reagents or the new application of existing reagents which have been proposed since the 1st and the 2nd Reports of the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents for aluminium, beryllium, titanium, zirconium, gallium, indium, scandium, yttrium, rare earths and thallium have been studied.

Moreover we have tried to make the reactions specific for the ion to be detected.

We have studied a number of unpublished reagents and methods of working.

We propose as a complement to the reactions described in the 2nd Report: chrome blue for the detection of aluminium and gallium, morine in alkaline medium for the detection of beryllium.

Certain other reactions are of interest: zirconium by haematoxylin and morine, titanium by resoflavine, beryllium by quinizarine or by 1-amino-4-oxyanthraquinone.

Certain separations are interesting: extraction by ethyl acetate of cupferrates before the detection of Al^{+3}; the extraction of the oxinate of gallium by chloroform at p_H 2.0 for the purpose of its separation from large amounts of Al^{+3}.

ZUSAMMENFASSUNG

Die neuen Reagenzien oder die neue Verwendung alter Reagenzien, die seit dem ersten nud zweiten Bericht der internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien für Aluminium, Beryllium, Titan, Zirkonium, Gallium, Indium, Scandium, Yttrium, die seltsamen Erden und Thallium vorgeschlagen wurden, wurden studiert.

Wir haben ausserdem danach gestrebt, die Reaktionen spezifisch für das untersuchte Ion zu machen.

Wir untersuchten einige unveröffentlichte Reagenzien und Verfahren.

Als Ergänzung zu den Reaktionen, die im ersten und zweiten Bericht beschrieben wurden, schlagen wir vor: Das Chromblau für die Untersuchung von Aluminium und Gallium, Morin in alkalischem Milieu zur Untersuchung auf Beryllium.

Einige andere Reaktionen wecken Interesse: Zirkonium mit Haematoxylin und Morin, Titan mit Resoflavin, Beryllium mit Quinizarin oder Amino-4-oxy-anthrachinon.

Einige Trennungen sind interessant: Extraktion von Cupferronaten mittels Aethylazetat vor der Untersuchung nach Al^{+3}; Extraktion von Galliumoxinat mit Chloroform bei pH 2.0 im Hinblick auf seine Trennung von grossen Mengen von Al^{+3}.

Reçu le 10 mars 1947

ON THE ESTIMATION OF SERUM AND PLASMA PROTEIN FROM SPECIFIC GRAVITY MEASUREMENTS

by

JOHN HARKNESS, B.Sc., M.B.

Biochemical Department, Royal Infirmary, Sunderland (England)

and

R. B. WHITTINGTON, M.Sc.

The University, Manchester (England)

1. HISTORY OF THE METHOD

VAN SLYKE *et al.*[1] introduced the method and reported good linear correlation between Specific Gravity and their KJELDAHL results, with a maximum error of 0.6 g/100 ml.

Later, WEECH *et al.*[2] produced a similar formula, which we have used in our serum work. In a set of experiments on dog-serum they found that the correlation-coefficient was 0.994.

HOCH and MARRACK[3], using another modification of the same basic formula, attested to the value of the method.

In marked contrast are the results of ZOZAYA[4] and of LOONEY[5]. ZOZAYA reported a correlation-coefficient of only 0.28. LOONEY showed that the variation in the non-protein constituents could be so large that the method was valueless even in following the protein changes in an individual patient. He stated that—"the correlation between the two variables was found to be too low to permit accurate estimation of the serum proteins of persons from the Specific Gravity values".

The Copper Sulphate Specific Gravity technique of PHILLIPS *et al.*[6] is now widely used in Pathological laboratories; but the reliability of the results is still a matter for discussion.

The basic empirical formula for all these correlations (and for the Copper Sulphate method) is

$$\text{Total Protein} = A\,(\text{Spec. Gravity} - B) \qquad (1)$$

where A and B are constants.

2. EXPERIMENTS CARRIED OUT BY THE AUTHORS

In the course of an investigation of various physico-chemical properties of

References p. 253.

human blood plasmas and sera (normal and pathological) measurements were made of the Specific Gravities of 225 sera: 182 plasmas with the Potassium and Ammonium Oxalate Anticoagulant of HELLER and PAUL[7]: and 76 plasmas with Heparin. (In only 45 Heparin Plasmas, however, are there KJELDAHL protein values available.) The Specific Gravity experiments were carried out with great care by the original falling-drop technique of BARBOUR and HAMILTON[8]. Protein was estimated in duplicate by an accurate micro-KJELDAHL technique which is described elsewhere[9].

3. RESULTS

Equation (1) was used with the following constants:

Serum	A = 347.9; B = 1.00726	(WEECH *et al.*[2])
Heparin plasma	A = 360 ; B = 1.0070	(PHILLIPS *et al.*[6])
Oxalate plasma	A = 360 ; B = 1.0080	

It should be noted that PHILLIPS *et al.* recommend for Potassium and Ammonium Oxalate plasma that B should be (1.0070 + 0.0004 per mg of Anticoagulant per ml of blood). We used 2 mg per ml, so that B should be 1.0078 by their formula. However, in our series of plasmas observed with both Heparin and Oxalate, the difference between the specific gravities ranged from ± 0 to + 0.0018, averaging + 0.0010. We therefore took B as 1.0080.

Here is one possible source of error in the estimation of the Total Protein of an Oxalate plasma from the Specific Gravity. From the above figures B may be wrong by as much as 0.0010, giving a possible error in total protein from this source of 0.36 g/100 ml.

TABLE I

FREQUENCY OF DISTRIBUTION OF DIFFERENCES BETWEEN KJELDAHL AND SPECIFIC GRAVITY TOTAL PROTEIN

Fluid	Total No. of Cases	Excess of Spec. Grav. over KJELDAHL g/100 ml								Deficiency g/100 ml		
		1.75 to 2.00	1.50 to 1.75	1.25 to 1.50	1.00 to 1.25	0.75 to 1.00	0.50 to 0.75	0.25 to 0.50	0 to 0.25	0 to 0.25	0.25 to 0.50	0.50 to 0.75
		Percentage Incidence:										
Serum	225	0.44	0.44	0.44	0.89	1.33	6.67	11.6	31.6	27.1	17.3	2.22
Oxalate plasma	182	—	—	1.10	1.65	3.85	12.1	25.3	30.2	17.6	8.24	—
Heparin plasma	45	—	—	2.22	2.22	—	2.22	8.89	37.8	28.9	17.8	—

References p. 253.

The frequency-distribution of errors is given in Table I and Fig. 1. It will be noted that we have not attempted to establish our own A and B constants, using instead previously published ones (with the modification mentioned in the transfer from Oxalate to Heparin plasma): nor have we given standard deviations and correlation-coefficients. In our opinion such computations are rather pointless in view of the large deviations encountered in a long series of tests on normal and pathological bloods. In our series the maximum deviation was 1.76 g/100 ml.

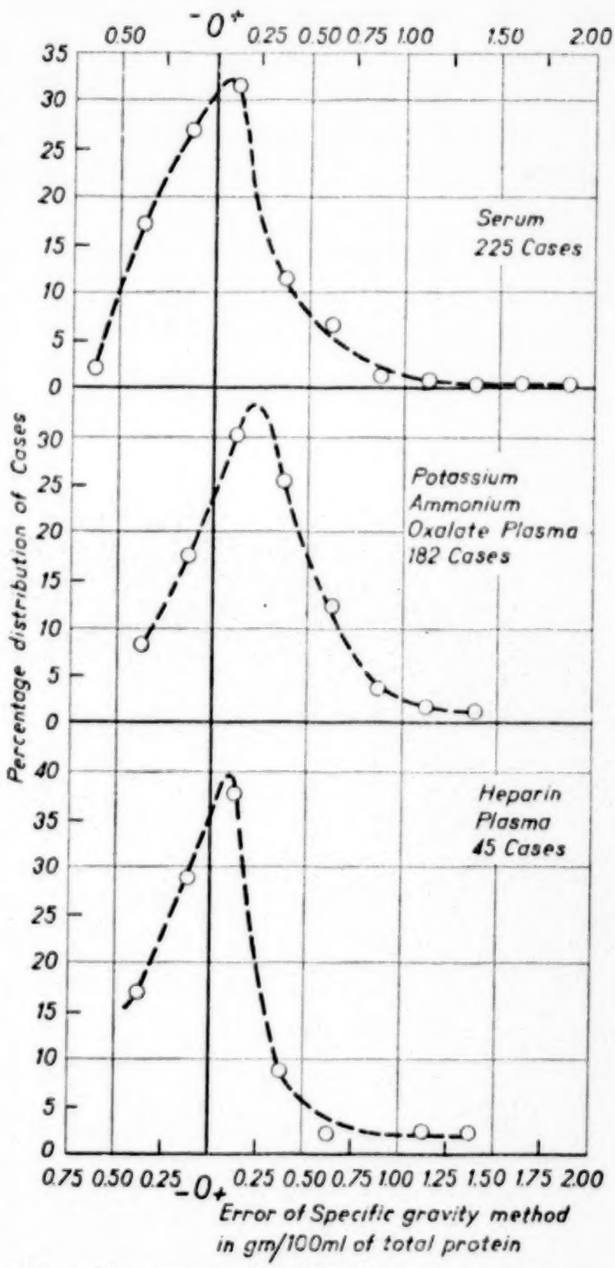


Fig. 1. Frequency-distribution curves of error

4. DISCUSSION

When the Specific Gravity of serum or plasma is assumed to be a linear function of the total protein content, the following underlying assumptions are implied:

a. The Specific Gravity of the Total Protein is independent of the proportions of the component fractions.

b. Changes in the non-protein constituents are unable to modify the assumed linear form of the relationship.

The findings of NUGENT and TOWLE[10] would support implication (a) provided that serum could be regarded as a simple mixture of solutions of Albumin and Globulin. The probable existence of a combined-protein molecule in serum and plasma[9], however, suffices to make (a) a somewhat doubtful generalisation.

The effect of the non-protein constituents is considerable; and their variation produces larger changes in the Specific Gravity in general ill-health than is generally allowed for.

The frequency-distribution diagrams are all shifted to the right of the zero-error axis in greater or less degree. This suggests that on the whole the correlation-

References p. 253.

formulae used tend to underestimate the effect of the non-protein variations encountered in a long series of tests on normal and pathological bloods.

There is no simple method of correction for these non-protein variations. Estimation of non-protein-nitrogen (N.P.N.) is of little assistance.

For example, in two cases whose N.P.N. were both 148 mg/100 ml, the differences between KJELDAHL and Specific Gravity proteins were respectively 0.43 and 1.75 g/100 ml. A case with N.P.N. of 126 mg/100 ml showed a corresponding protein difference of 0.1 g/100 ml, while a patient with malaria and a N.P.N. of 23 mg/100 ml showed a difference in protein results of 1.76 g/100 ml.

5. CONCLUSIONS

We are bound to agree with the opinion of LOONEY[5] quoted in Section 1, in view of the possible gross errors which may occur when plasma and serum proteins are estimated from the Specific Gravity.

Though in general results are good, we cannot at the present time foretell how close the correlation will be in any individual case.

SUMMARY

Serum and Plasma Protein is now frequently estimated from Specific Gravity measurements, it being assumed that the Specific Gravity is always a simple linear function of the total protein.

In the present paper, evidence is given of the very large errors to which this assumption may lead.

452 simultaneous estimations of total protein and Specific Gravity were made. The maximum error due to the above assumption was found to be 1.76 g/100 ml.

RÉSUMÉ

Actuellement, la protéine du sérum et du plasma est fréquemment déterminée par des mesures de poids spécifique, en admettant que le poids spécifique est toujours une fonction linéaire simple de la protéine totale.

Dans ce mémoire, les auteurs nous montrent les erreurs très grandes que peut amener cette méthode.

452 déterminations simultanées de protéine totale et de poids spécifique ont été effectuées. L'erreur maximum a été estimée à 1.76 g/100 ml.

ZUSAMMENFASSUNG

Serum- und Plasmaeiweiss wird in letzter Zeit häufig aus spezifischen Gewichtsmessungen bestimmt, wobei angenommen wird, dass das spezifische Gewicht immer eine einfache lineare Funktion des Gesamteiweisses ist.

In vorliegender Arbeit werden die sehr grossen Fehler, zu denen diese Annahme leiten kann, aufgezeigt.

452 gleichzeitige Bestimmungen von Gesamteiweis und spezifischem Gewicht wurden ausgeführt. Der maximale Fehler auf Grund obenerwähnter Annahme betrug, wie gefunden wurde, 1.76 g/100 ml.

References p. 253.

REFERENCES

[1] N. S. MOORE AND D. D. VAN SLYKE, *J. Clin. Invest.*, 8 (1930) 337.
[2] A. A. WEECH, E. B. REEVES, AND E. GOETTSCH, *J. Biol. Ch.*, 113 (1936) 167.
[3] H. HOCH AND J. MARRACK, *Brit. Med. J.*, 2 (1945) 151.
[4] J. ZOZAYA, *J. Biol. Ch.*, 110 (1935) 599; *J. Phys. Ch.*, 42 (1938) 657.
[5] J. M. LOONEY, *J. Lab. Clin. Med.*, 27 (1941–42) 1463.
[6] R. A. PHILLIPS, D. D. VAN SLYKE, V. P. DOLE, K. EMERSON, P. B. HAMILTON AND R. M. ARCHIBALD (1945), *Copper Sulphate method for measuring Specific Gravities of Whole Blood and Plasma*, Joseph Macy, jun. Foundation, New York.
[7] V. G. HELLER AND H. PAUL, *J. Lab. Clin. Med.*, 19 (1934) 777.
[8] H. G. BARBOUR AND W. F. HAMILTON, *J. Biol. Ch.*, 69 (1926) 625.
[9] J. HARKNESS AND R. B. WHITTINGTON, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 153.
[10] R. L. NUGENT AND L. W. TOWLE, *J. Biol. Ch.*, 104 (1934) 395.
R. L. NUGENT AND L. W. TOWLE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 33 (1935–36) 374.

Received April 18th, 1947

LA COMPARAISON DES POIDS PAR PESÉE DIRECTE

par

CL. HERBO

Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université Libre de Bruxelles (Belgique)

INTRODUCTION

Les résultats des analyses quantitatives s'expriment dans la majorité des cas par un rapport de poids. Pour cette raison il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs absolues des poids. Il suffit que ceux-ci concordent entre eux. D'où la nécessité de la comparaison des poids.

Les méthodes classiques de comparaison des poids consistent en une série de pesées indirectes. La plus connue est la méthode par substitution de RICHARDS[1,2]. La méthode par transposition, selon WEATHERILL[3], serait deux fois plus précise. L'emploi des pesées indirectes est justifié par le désir d'éliminer de la comparaison des poids l'erreur due à l'inégalité des bras de fléau.

Ces méthodes classiques, bien que très précises, sont toutefois trop longues car elles comportent une série d'opérations inutiles. En effet, dans l'état actuel de la technique, le sertissage des couteaux d'agate dans les fléaux de balance d'analyste se fait avec une précision de 1 μ. Une inégalité de 5 μ est tout à fait exceptionnelle, même lorsque les arêtes des prismes d'agate sont émoussées. Dans les balances de modèle courant les longueurs des bras de fléau sont voisines de 10 cm. En désignant ces longueurs par l_1 et l_2, on obtient, dans le cas le plus défavorable:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{10.0005}{10.0000} = 1.00005.$$

Si un objet de poids réel P agit sur le bras de fléau le plus long, il accuse un poids apparent x tel que

$$x = 1.00005\ P.$$

Pour P = 10.000 g, on trouve x = 10.0005 g, tandis que pour P = 1.0000 g on a x = 1.00005 g. Si la balance n'est sensible qu'à 0.1 mg toute pesée indirecte devient inutile lorsque les poids réels des objets pesés sont inférieurs au gramme. C'est ce qui nous a incité à décrire une méthode de comparaison des poids par pesée directe.

---

[1] T. W. RICHARDS, *J. Am. Ch. Soc.*, 22 (1900) 144.
[2] E. BLADE, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 11 (1939) 499.
[3] P. F. WEATHERILL, *J. Am. Ch. Soc.*, 52 (1930) 1938.

PRINCIPE DE LA COMPARAISON DES POIDS PAR PESÉE DIRECTE

Supposons qu'on désire obtenir la valeur relative d'un poids P_i (poids inconnu) par rapport à un autre poids P_c (poids connu). Après avoir établi la position d'équilibre E_o du fléau*, on place P_i sur le plateau de gauche de la balance, P_c sur le plateau de droite, et l'on observe la nouvelle position d'équilibre E_1. Pour ramener le fléau à sa position d'équilibre initiale, il faudrait ajouter (ou retirer) du plateau de droite un petit poids x (cf. Fig. 1).

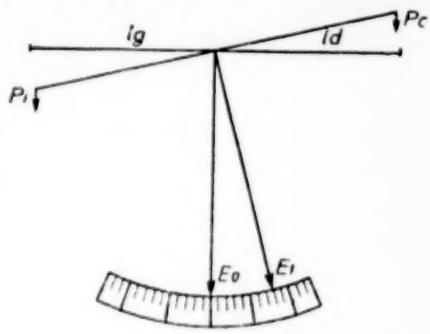


Fig. 1. Principe de la comparaison des poids

On aurait alors, en désignant respectivement par l_g et l_d les longueurs des bras de fléau de gauche et de droite:

$$P_i l_g = (P_c + x) l_d, \qquad \text{(x étant positif ou négatif)}$$

ou encore

$$P_i = (P_c + x)\frac{l_d}{l_g}.$$

La valeur de x est calculée à partir des positions d'équilibre E_o et E_1 d'une part, et de la sensibilité S de la balance d'autre part**:

$$x = \frac{E_1 - E_o}{S}\ mg \qquad \text{(E_1 et E_o étant positifs ou négatifs)} \qquad (1)$$

Il vient finalement

$$P_i = \left(P_c + \frac{E_1 - E_o}{S}\right)\frac{l_d}{l_g} \qquad (2)$$

D'après ce qui a été dit dans l'introduction, si les poids comparés sont inférieurs au gramme il suffit d'utiliser la formule simplifiée

$$P_i = \left(P_c + \frac{E_1 - E_o}{S}\right) \qquad (3)$$

Cherchons l'erreur absolue entachant la détermination du poids x. On a, d'après (1), en désignant par Δ les erreurs absolues:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta(E_1 - E_o)}{E_1 - E_o} + \frac{\Delta S}{S}.$$

Supposons que, grâce à la répétition des mesures, on ait $\Delta E_o = \Delta S \approx 0$. Il vient, pour $\Delta E_1 = 0.2$ div.:

$$\Delta x = x\,\frac{0.2}{E_1 - E_o}\ mg$$

* Les positions d'équilibre du fléau sont mesurées en divisions de l'échelle graduée ajustée au support de l'appareil. Les divisions sont comptées positivement à droite et négativement à gauche du milieu de l'échelle. Nous admettrons dans nos calculs qu'on peut apprécier le cinquième de division.

** La sensibilité d'une balance est par définition la déflection du fléau pour une surcharge de 1 mg. Elle s'exprime en div. par mg.

Exemples:

$E_1 = -2.0$ div.
$E_0 = 0.2$ div.
$S = 2.5$ div. mg^{-1}

$$x = -\frac{1.8}{2.5} = -0.72 \text{ mg}$$

$$\Delta x = 0.72 \cdot \frac{0.2}{1.8} = 0.08 \text{ mg}$$

Donc $x = -0.72 \text{ mg} \pm 0.08$.

$E_1 = +3.4$ div.
$E_0 = -0.6$ div.
$S = 2.5$ div. mg^{-1}

$$x = \frac{4.0}{2.5} = 1.60 \text{ mg}$$

$$\Delta x = 1.60 \cdot \frac{0.2}{4.0} = 0.08 \text{ mg}$$

Donc $x = 1.60 \text{ mg} \pm 0.08$.

Pour une sensibilité de 2.5 div. mg^{-1} et pour une erreur absolue sur la position d'équilibre du fléau de 0.2 div., la valeur du poids inconnu par rapport au poids connu est déterminée à un peu moins de 0.1 mg.

La comparaison des poids par pesée directe (formule 2 ou 3) exige la connaissance préalable de la sensibilité de la balance et de son inexactitude (l_d/l_g).

Mesure de la sensibilité

La sensibilité est déterminée par la méthode classique pour les charges croissantes 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 g.

Mesure de l'inexactitude

L'inexactitude est déterminée par la méthode de GAUSS. On place un objet de poids O sur le plateau de droite de la balance et l'on rétablit l'équilibre à l'aide d'un poids X posé sur le plateau de gauche. On transpose ensuite l'objet sur le plateau de gauche et on l'équilibre par un poids X'. On peut écrire:

$$Ol_d = Xl_g$$
$$Ol_g = X'l_d$$

d'où, en divisant membre à membre:

$$\frac{l_d}{l_g} = \sqrt{\frac{X}{X'}} = 1 + \frac{X - X'}{2X} \text{ parce que la différence } X - X' \text{ est très petite.} \quad (4)$$

Cherchons l'erreur absolue entachant la détermination du rapport l_d/l_g. On a d'après (4), en désignant par Δ les erreurs absolues:

$$\frac{\Delta l_d/l_g}{l_d/l_g} = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta X'}{X'}\right)$$

ou encore, puisque $\Delta X = \Delta X'$ et $X \approx X'$

$$\Delta l_d/l_g = l_d/l_g \cdot \frac{\Delta X}{X} \quad (5)$$

Nous avons rassemblé au Tableau I les résultats obtenus dans l'étude de l'inexactitude d'une balance SARTORIUS dont la sensibilité est de 2.5 div. mg^{-1}. Les déflections du fléau sont déterminées à 0.2 div. près. On a, dans ces conditions, $\Delta X \approx 0.1$ mg.

TABLEAU I

MESURE DE L'INEXACTITUDE D'UNE BALANCE D'ANALYSTE

Objet*	X g	X' g	X—X' mg	l_d/l_g (formule 4)	$\Delta l_d/l_g$ (formule 5)
poids 2 g	2.0048	2.0048	0.0	1.000000	± 0.000050
,, 10 g	10.0066	10.0058	0.8	1.000040	± 0.000010
,, 20 g	20.0000	19.9984	1.6	1.000040	± 0.000005
,, 40 g	40.0050	40.0014	3.6	1.000045	± 0.000003
,, 50 g	49.9998	49.9952	4.6	1.000046	± 0.000001

* Nous avons utilisé comme objets les poids d'un assortissement pour trébuchet.

Tous les résultats sont concordants, aux erreurs de mesure près. On adopte pour l_d/l_g la valeur la plus probable, soit dans le cas présent 1.000045. En règle générale, on déterminera l'inexactitude d'une balance par une seule double pesée en utilisant un objet d'un poids voisin de 50 g. Remarquons encore que si le poids de l'objet ne dépasse pas 1 ou 2 g, l'inexactitude de la balance ne peut plus être déterminée expérimentalement car la différence X—X' est alors inférieure à la précision des pesées.

Fidélité de la balance

Par définition une balance est dite fidèle si son inexactitude est indépendante de la charge et si elle ne varie pas au cours du temps. La construction de fléaux en acier invar de grande résistance mécanique a permis de satisfaire à ces deux conditions. C'est la raison pour laquelle, au cours des analyses quantitatives, on se contente de pesées directes. Lorsque les résultats des analyses s'expriment par un rapport de poids, l'erreur due à l'inégalité des bras de fléau s'élimine automatiquement si toutes les pesées sont faites à l'aide d'une même balance et si les objets pesés sont invariablement placés sur le même plateau.

MODE OPÉRATOIRE

On commence par déterminer les valeurs relatives des poids par rapport au cavalier que l'on admet être parfaitement exact (cav. = 0.01000 g.). On compare donc le poids de 0.01′g par rapport au cavalier, le poids de 0.01″ g par rapport au poids de 0.01 g, le poids de 0.02 g par rapport à la somme 0.01′ + 0.01″ g, et ainsi de suite jusqu'au poids de 50 g. Les comparaisons se font par pesée directe. On calcule les valeurs des poids inconnus par rapport aux poids déjà connus en utilisant la formule (3) si les poids comparés sont inférieurs au gramme, la formule (2), s'ils sont supérieurs au gramme. On obtient ainsi les valeurs relatives de tous les poids par rapport au cavalier. Elles diffèrent notablement des valeurs nominales car le standard choisi est trop petit.

Pour réduire les corrections à apporter aux poids on a le choix entre deux procédés. On peut admettre comme nulle la correction à apporter à l'un des gros poids, par exemple celui de 10 g. La valeur relative de ce poids nominal par rapport

au cavalier n'est pas égale à 10.00000 g. Supposons par exemple qu'on ait obtenu 9.87921 g. On calcule tous les multiples et les sous multiples de ce poids*. On obtient ainsi toutes les valeurs que *devraient* posséder les poids par rapport au 10 g considéré comme standard. Les différences entre ces valeurs et les valeurs relatives réellement observées donnent les corrections à apporter aux poids. Ces corrections sont généralement inférieures à 0.1 mg.

Il peut arriver que le gros poids arbitrairement choisi comme standard soit précisément le seul à être défectueux. Dans ce cas toutes les corrections auraient le même signe. Pour répartir les corrections uniformément il est plus rationnel de considérer comme standard la somme des gros poids. La somme des valeurs relatives de ces gros poids ($\Sigma_1^{50} P_i$) n'est pas égale à 100.00000 g. Supposons qu'on ait obtenu 98.79200 g. On calcule tous les sous-multiples de ce nombre et l'on établit par différence les corrections à apporter aux poids comme dans la méthode précédente.

On dispose les résultats des comparaisons et les calculs subséquents comme il est indiqué au Tableau II. L'ensemble des manipulations à la balance, à savoir: l'établissement de la courbe de sensibilité, la mesure du coefficient d'inexactitude et les comparaisons proprement dites (soit ordinairement 16 pesées directes) n'exigent pas plus de trente minutes. Si la balance est manipulée avec précaution et si la salle des balances est bien conditionnée, la position d'équilibre E_o reste constante**. On effectue les calculs (colonnes 5 à 9) lorsque les différentes manipulations sont terminées.

TABLEAU II

RÉSULTATS D'UNE COMPARAISON DE POIDS PAR PESÉE DIRECTE

$E_o = -0.75$. $l_d/l_g = 0.999955$

1	2	3	4	5	6	7	8	
Valeur nominale g		S div/mg	E_1 div.	x mg	Valeur relative g			
P_i	P_c				ΣP_c cav = 0.01000	P_i cav = 0.01000	P $\Sigma_1^{50} P_i$ = 100.00000	Co r
cav						0.01000	0.00988	—
0.01′	cav	2.7	—1.25	—0.19	0.01000	0.00981	0.00988	+
0.01″	0.01′	2.7	—0.6	+0.06	0.00981	0.00987	0.00988	+
0.02	0.01′ + 0.01″	2.7	—0.5	+0.09	0.01968	0.01977	0.01976	—
.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	
2″	2′	2.7	—0.5	+0.09	1.97603	1.97603	1.97584	—
5	1 + 2′ + 2″	2.6	—1.75	—0.38	4.94047	4.93987	4.93960	—
10′	1 + 2′ + 2″ + 5	2.5	—2.5	—0.70	9.88034	9.87921	9.87920	—
10″	10′	2.5	+2.5	+1.30	9.87920	9.88006	9.87920	—
20	10′ + 10″	2.2	—1.0	—0.11	19.75926	19.75826	19.75840	+
50	1 + 2′ + 2″ + 5 + 10′ + 10″ + 20	1.8	—3.5	—1.50	49.39786	49.39414	49.39600	+
						$\Sigma_1^{50} P_i$ = 98.79200		

* On a, par exemple, pour le poids nominal de 5 g : $P = \frac{1}{2} \cdot 9.87921$, pour le poids nominal de 2 g : $P = 1/5 \cdot 9.87921$ etc.

** Pour faciliter les comparaisons et abréger les calculs on peut ajuster la balance de manière à faire coïncider la position E_o avec le trait central de l'échelle graduée ($E_o = 0$).

RÉSUMÉ

On montre que les méthodes classiques de comparaison des poids par pesée indirecte (substitution ou transposition) comportent une série d'opérations inutiles. On décrit une méthode de comparaison par pesée directe dont la précision n'est pas inférieure à celle des méthodes classiques.

SUMMARY

It is shown that the classical methods for the comparison of weights by indirect weighing (substitution or transposition) admit of a series of useless operations. A method of comparison by direct weighing is described; its precision is not less than that of the classical methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass die klassischen Methoden der Gewichtsvergleichung durch indirekte Wägung (Substitution oder Transposition) eine Reihe unnötiger Operationen mit sich bringen. Eine Methode der Vergleichung durch direkte Wägung, deren Genauigkeit nicht geringer ist als die der klassischen Methoden, wird beschrieben.

Reçu le 8 avril 1947

PROPRIÉTÉS DES OXINATES D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM. SÉPARATION DU GALLIUM PAR EXTRACTION PAR LE CHLOROFORME

par

S. LACROIX

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles, Paris (France)

INDEX

A. PROPRIÉTÉS DE L'OXINE — Page

I. Propriétés acidimétriques de l'oxine 260
II. Extraction de l'oxine par le chloroforme 263

B. PROPRIÉTÉS DE L'OXINATE D'ALUMINIUM

I. En solution aqueuse 267
II. Extraction de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme 270
III. Dosage acidimétrique 274

C. PROPRIÉTÉS DES OXINATES DE GALLIUM ET D'INDIUM

I. En solution aqueuse 276
II. Extraction des oxinates de gallium et d'indium par le chloroforme 278
III. Séparation du gallium de l'aluminium 280

D. EXEMPLES DE CALCULS

I. Calcul de pk_1 282
II. Calcul de pk_2 282
III. Extraction de l'oxine en fonction du pH 282
IV. Calcul du produit de solubilité de l'oxinate de l'aluminium 284
V. Extraction de l'oxine et de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme en fonction du pH 284
VI. Produits de solubilité des hydroxydes et des oxinates d'indium et de gallium . . 288

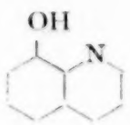
Résumé — Summary — Zusammenfassung 289

Bibliographie 290

A. PROPRIÉTÉS DE L'OXINE

I. PROPRIÉTÉS ACIDIMÉTRIQUES DE L'OXINE

La 8-hydroxyquinoléine ou oxine est un composé incolore peu soluble dans l'eau, soluble dans de nombreux solvants organiques (alcool, chloroforme, acétone, tétrachlorure de carbone, etc. . . .).



forme énolique

Bibliographie p. 290.

Préparation des solutions d'oxine

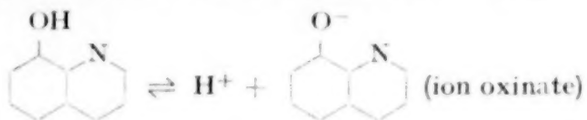
L'oxine étant peu soluble dans l'eau, nous avons trouvé 516 mg par litre, soit $3.56 \cdot 10^{-3}$ moléculaire à 18°, nous avons préparé deux sortes de solutions.

Solution d'oxine dixième moléculaire dans l'alcool à 60°.

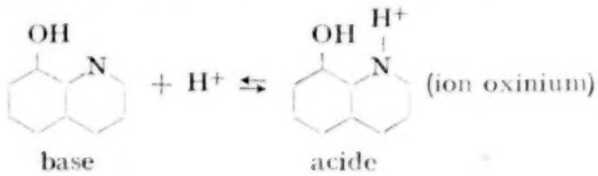
Solution d'oxine dixième moléculaire dans l'acide chlorhydrique 1/5 normal.

L'oxine est amphotère

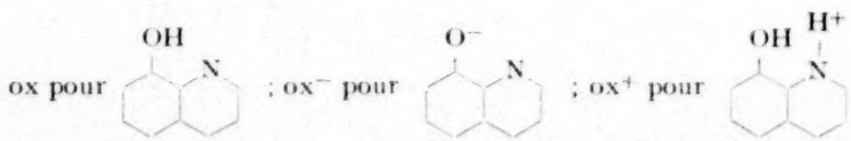
Elle peut en effet jouer le rôle d'un acide dans la réaction



Elle peut aussi jouer le rôle d'une base dans la réaction



Pour simplifier les notations, nous utiliserons dans la suite les conventions suivantes:



Nous avons étudié potentiométriquement les deux couples acide-base ox^+/ox et ox/ox^-.

Potentiométrie des solutions acides d'oxine

Nous avons neutralisé les solutions acides d'oxine par l'hydroxyde de sodium titré en suivant l'acidité du milieu au moyen d'un potentio-p_H-mètre à électrode de verre.

Les solutions contenaient 10 ml de solution acide d'oxine 0.1000 M et 70 ml d'eau distillée. Elles étaient neutralisées par de l'hydroxyde de sodium titré 0.1001 N.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer la courbe $p_H = f$ (ml de NaOH) (Figure 1).

La courbe se décompose en plusieurs parties:

De A à B, neutralisation de l'acide chlorhydrique en excès.

$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$ la solution reste jaune vert.

En B, nous avons un point d'inflexion pour un équivalent de soude (ici pour 10 ml de soude 0.1001 N). Il correspond à la solution de l'acide faible ox^+.

Bibliographie p. 290.

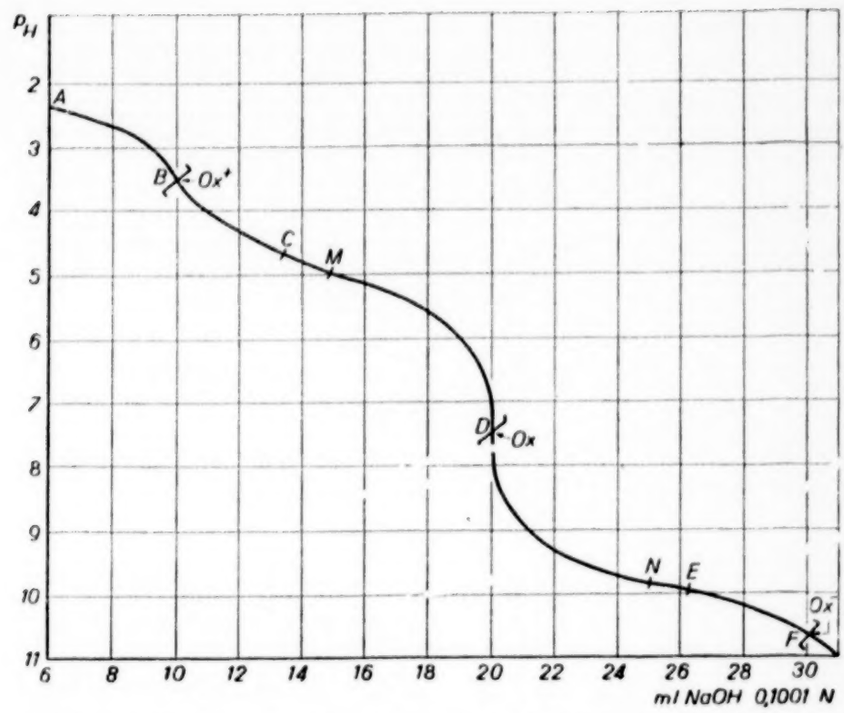


Fig. 1. Courbe de neutralisation de l'ion oxinium par la soude

De B à D, neutralisation de l'acide ox^+.

$ox^+ + OH^- \rightleftharpoons ox + H_2O$. Cette neutralisation s'accompagne de deux changements.

a. La couleur de la solution vire du jaune vert à l'orangé. On peut expliquer ceci en admettant que l'oxine en solution est orangée et que ses ions ox^+ sont jaune vert. (Nous verrons que les ions ox^- sont aussi jaune vert). En B, la solution contient des ions ox^+; elle est jaune vert. De même en F elle contient les ions ox^-. En D, la solution est orangée; elle correspond à l'oxine. Les solutions alcooliques sont orangées.

b. A partir du point C, la solution se trouble par précipitation d'oxine. Nous pouvons calculer en quel point la précipitation commence. Nous avons précipitation lorsque la neutralisation de l'ion ox^+ aura formé plus de $3.6 \cdot 10^{-3}$ molécule d'oxine par litre, soit pour x ml de soude.

Volume de la solution en C: 90 + x ml. Ion ox^+ en solution avant neutralisation 1/1000 de molécule. Oxine formée en C: $1/1000 \cdot x/10$ molécule. D'où pour la précipitation commençante

$$\frac{x \cdot 1000}{10.000\ (90 + x)} = 3.6 \cdot 10^{-3};\ x = 3.36 \text{ ml.}$$

En D, l'acide ox^+ est complètement neutralisé. Nous n'avons que de l'oxine dans la solution et dans le précipité. Le volume de la solution est alors de 100 ml.

De D à E, nous neutralisons l'oxine pour former des ions ox^-. L'oxine se redissout progressivement. Nous avons:

$$ox + OH^- \rightleftharpoons ox^- + H_2O.$$

Bibliographie p. 290.

L'oxine est complètement redissoute en F, c'est-à-dire pour x ml avant le point F.

Un calcul analogue au précédent, nous donne:

$$\frac{x \cdot 1000}{1000 \cdot 10\,(110-x)} = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ d'où } x = 3.82 \text{ ml avant F}$$

En F l'oxine est complètement neutralisée. Nous n'avons dans la solution que l'ion ox^- jaune vert.

Au-delà de F nous décrivons la courbe du p_H dû à la soude en excès.

Force des couples acide-base ox^+/ox et ox/ox^-

Le p_H d'une solution contenant un acide et la base correspondante est donné par la formule:

$$p_H = p_K + \log \frac{A \text{ base}}{A \text{ acide}}$$ dans laquelle A indique l'activité.

Pour le couple acide-base ox^+/ox, nous avions:

$$p_H = p_{K_1} + \log \frac{A\ ox}{A\ ox^+}$$

Pour le couple ox/ox^- nous avons

$$p_H = p_{K_2} + \log \frac{A\ ox^-}{A\ ox}$$

Pratiquement, nous avons calculé p_{K_1} en utilisant les données au point M (Figure 1) le point M correspond à la demi-neutralisation de l'acide ox^+.

Nous avons calculé p_{K_2} en utilisant les données au point N (Figure 1) qui correspond à la demi-neutralisation par la soude de l'oxine (voir le détail de ces calculs à la fin de la note).

Nos résultats sont les suivants:

$$p_{K_1} = 5.09; \quad p_{K_2} = 9.82$$

Remarques

1. Le p_H de la solution saturée d'oxine est:

$$p_H = \tfrac{1}{2} \cdot 5.09 + \tfrac{1}{2} \cdot 9.82 = 7.45$$

Ce p_H est conforme à nos déterminations.

2. Le point d'inflexion D de la Figure 1 est très bien déterminé. La netteté du point équivalent provient de la précipitation, de l'oxine qui relève la courbe de neutralisation avant D et l'abaisse après D. Ce résultat est conforme à la règle suivante:

La précipitation d'un composé (acide ou base; oxydant ou réducteur; donneur ou accepteur de particule) renforce les propriétés de l'ion antagoniste. Ici, la précipitation de l'oxine augmente apparemment la force de l'acide ox^+ et la force de la base ox^-.

II. EXTRACTION DE L'OXINE PAR LE CHLOROFORME

L'oxine est très soluble dans le chloroforme. (Nous avons trouvé 370 g par litre, soit 2.55 M à 18°). La solution chloroformique est incolore.

Bibliographie p. 290.

1. *Coefficient de partage*

Lorsqu'on met en présence du chloroforme, de l'eau et de l'oxine, à l'équilibre, il y a un partage de cette dernière entre les deux phases. Pour des volumes égaux de chloroforme et d'eau, le rapport des quantités d'oxine dissoute dans les deux phases définit le coefficient de partage.

Le coefficient de partage est en principe indépendant des concentrations.

Nous avons calculé le coefficient de partage après avoir déterminé les solubilités de l'oxine dans le chloroforme et dans l'eau à 18°.

Nous avons $|ox|_{CHCl_3} = 2.55\ M \quad |ox|_{H_2O} = 3.56 \cdot 10^{-3}\ M$

d'où: $$F = \frac{|ox|_{CHCl_3}}{|ox|_{H_2O}} = 720$$

Le coefficient de partage F de l'oxine entre le chloroforme et l'eau est donc $F = 720$ à 18°.

Remarque

Le coefficient de partage est variable en fonction de la température.

2. *Extraction en fonction du p_H*

Le chloroforme (liquide supposé non ionisant) ne dissout que les molécules d'oxine. Les solutions chloroformiques sont en équilibre avec les molécules d'oxine dissoutes dans l'eau. Ces molécules sont elles-mêmes en équilibre avec les ions ox^+ et ox^-.

On a donc

$$ox_{CHCl_3} \rightleftharpoons ox_{H_2O} \qquad (1)$$

$$ox_{H_2O} \rightleftharpoons H^+ + ox^- \qquad (2)$$

$$ox_{H_2O} + H^+ \rightleftharpoons ox^+ \qquad (3)$$

L'équilibre final est en conséquence fonction du p_H.

En milieu acide nous avons surtout des cations ox^+, en milieu alcalin des anions ox^-; dans ces deux cas l'équilibre (1) est déplacé vers la droite et l'extraction par le chloroforme est faible ou nulle.

L'extraction sera bonne ou quantitative dans la zone de p_H ou l'oxine existe notablement, c'est-à-dire pour les p_H compris entre p_{K_1} et p_{K_2} (5 à 10).

Etude théorique

Il est possible de résoudre mathématiquement le problème de l'extraction en fonction du p_H. Nous avons effectué ce calcul dans un cas particulier et rassemblé les résultats dans le Tableau I.

Bibliographie p. 290.

TABLEAU I

EXTRACTION THÉORIQUE DE L'OXINE PAR LE CHLOROFORME EN FONCTION DU p_H

TABLEAU ÉTABLI POUR DES VOLUMES ÉGAUX DES PHASES AQUEUSE ET CHLOROFORMIQUE

p_H	| oxine | totale	| ox |$_{CHCl_3}$	S	% oxine extraite de l'oxine totale	r	Observations	% ox extraite
0	10^{-1}	$10^{-3.23}$	$9.95 \cdot 10^{-2}$	0.59	0.006	extract. nulle	1.2
1	10^{-1}	$10^{-2.26}$	$9.44 \cdot 10^{-2}$	5.57	0.059		10.7
2	10^{-1}	$10^{-1.43}$	$6.28 \cdot 10^{-2}$	37.1	0.59		60.4
3	10^{-1}	$10^{-1.07}$	$1.63 \cdot 10^{-2}$	83.7	5.9		97.6
4	10^{-1}	$10^{-1.007}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	97.8	59		100%
5 à 9	10^{-1}	10^{-1}	0	100%	720	extract. quant. (à 1/720 près)	100%
10	10^{-1}	$10^{-1.001}$	$2 \cdot 10^{-4}$	99.8	500		100%
11	10^{-1}	$10^{-1.008}$	$2 \cdot 10^{-3}$	98	50		100%
12	10^{-1}	$10^{-1.08}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	88	5		97%
13	10^{-1}	$10^{-1.48}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	33.3	0.5		72%
14	10^{-1}	$10^{-2.32}$	$9.5 \cdot 10^{-2}$	5.0	0.053		10%

Remarques

S = solubilité de l'oxine dans l'eau en présence de chloroforme $S = |ox^+| + |ox| + |ox^-|$.

r = rapport d'extraction $= \frac{\text{oxine dans le chloroforme}}{\text{oxine totale dans l'eau}} = \frac{|ox|_{CHCl_3}}{S}$.

Voir les calculs à la fin de la note.

La quantité d'oxine totale est telle qu'à aucun moment il ne se forme de précipité.

Ces résultats nous ont permis de construire deux courbes importantes:

Courbe d'extraction (Figure 2). Ce graphique nous indique les pour cent d'oxine extraite de la solution aqueuse par le chloroforme aux différents p_H.

Courbe de solubilité (Figure 3). C'est une courbe analogue à la précédente. Elle nous indique la concentration totale de l'oxine dans l'eau aux différents p_H et en présence d'un volume égal de chloroforme.

L'extraction par le chloroforme est quantitative (à 1/720 près) entre p_H 5 et p_H 10.

Il est possible d'améliorer les résultats en effectuant une deuxième extraction.

Bibliographie p. 290.

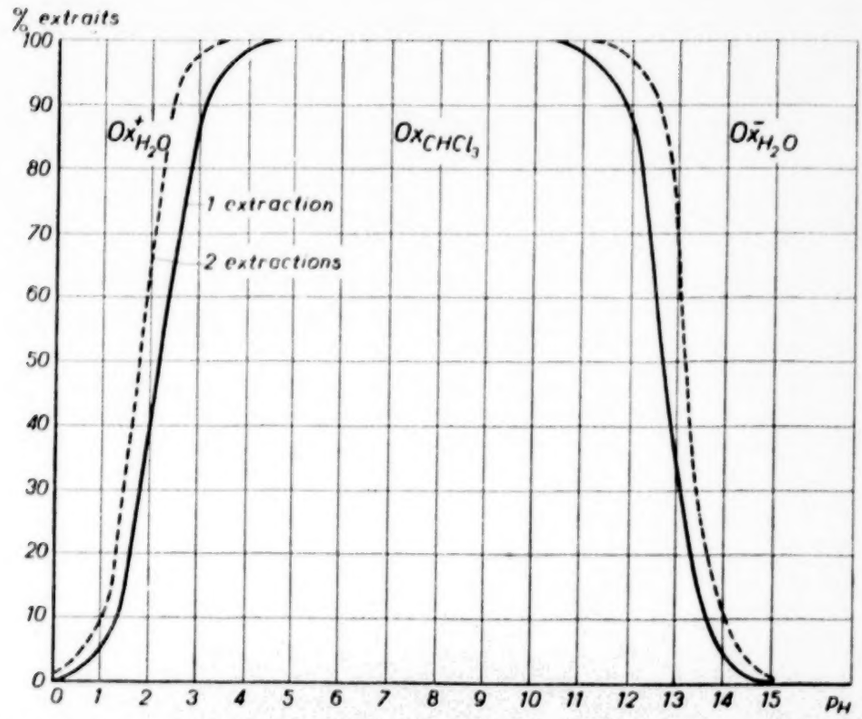


Fig. 2. Courbe d'extraction de l'oxine par le chloroforme en fonction du pH de la phase aqueuse

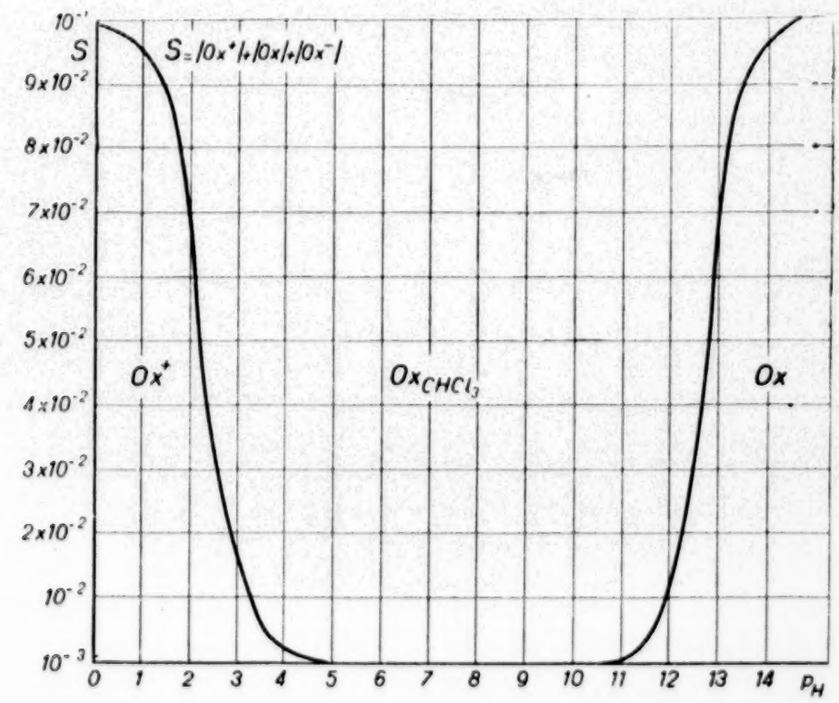


Fig. 3. Courbe de solubilité de l'oxine dans le chloroforme en fonction du pH de la phase aqueuse

Bibliographie p. 290.

Nous avons figuré en pointillé sur la Fig. 2 la courbe correspondant à deux extractions successives au même p_H. On a cette fois une extraction quantitative (à 1/20000 près) entre p_H 4 et p_H 11.

Remarques

1. Dans le cas ou le volume de chloroforme n'est pas égal au volume de la solution aqueuse (1/10 par exemple), la courbe d'extraction est différente. Il faut dans ce cas refaire le calcul avec les nouvelles données.
2. La courbe d'extraction est symétrique par rapport à la droite d'abscisse

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_1 + \tfrac{1}{2}\, pK_2 = 7.45.$$

Cette symétrie est due au fait que l'oxine, seule particule extraite par le chloroforme, est en équilibre en milieu acide avec l'ion ox^+ et en milieu alcalin avec l'ion ox^-.

Etude expérimentale

Dans toutes nos expériences, nous avons mis en présence 25 ml de solution chloroformique d'oxine 0.1000 M et 25 ml de solution aqueuse à différents p_H. (Ces concentrations correspondant aux valeurs employées dans le calcul théorique).

Les deux phases étaient agitées dans une ampoule à décantation jusqu'à équilibre. Ce résultat était pratiquement atteint après cinquante agitations à la main.

Après repos de l'émulsion, la couche chloroformique plus dense était soutirée et rincée par agitation avec 5 ml d'eau distillée dans une autre ampoule à décanter.

Le p_H de la solution aqueuse était mesuré au p_H-mètre.

L'oxine passée dans la solution aqueuse était dosée sur une aliquote par bromatométrie.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU II

EXTRACTION DE L'OXINE PAR LE CHLOROFORME À DIFFÉRENTS p_H

p_H	1.55	2.6	3.15	6.1	8.92	13.6 calculé
S	$8.2 \cdot 10^{-2}$	$2.55 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0	0	$7.5 \cdot 10^{-2}$

Ces résultats sont conformes à nos prévisions théoriques (Fig. 3).

Dans les solvants qui ionisent l'oxine, le problème serait plus compliqué. Dans ce cas, en effet, il faut faire intervenir les constantes des systèmes acide-base dans le solvant. Les phénomènes se passent peut être ainsi dans certains alcools non miscibles à l'eau.

B. PROPRIÉTÉS DE L'OXINATE D'ALUMINIUM

I. EN SOLUTION AQUEUSE

Considérons un mélange d'ions oxinium et d'ions aluminium en milieu acide. Si nous neutralisons la solution par l'hydroxyde de sodium, il se forme un précipité cristallin d'oxinate d'aluminium, jaune vert, qui répond à la formule $(C_9H_6NO)_3Al$, aq.

Bibliographie p. 290.

L'oxinate d'aluminium est très peu soluble. Son produit de solubilité $s = A_{Al^{+3}} \cdot A^3_{ox^-}$ est faible, comme nous le verrons ultérieurement.

Potentiométrie de la précipitation de l'oxinate d'aluminium

Les solutions contenaient au départ 10 ml de chlorure d'aluminium 0.1000 M et 30 ml de solution acide d'oxine 0.1000 M. La neutralisation était effectuée avec de la soude 0.1001 N.

Nous représentons Figure 4 une des courbes de neutralisation obtenues. Cette courbe présente trois parties caractéristiques:

De A à B neutralisation de l'acide libre en excès:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O.$$

En B. Avant d'avoir neutralisé tout l'acide libre, la précipitation de l'oxinate d'aluminium commence. Le début de précipitation se traduit par une opalescence, puis par un trouble de la solution. Le p_H de début de précipitation nous permettra de calculer le produit de solubilité de l'oxinate.

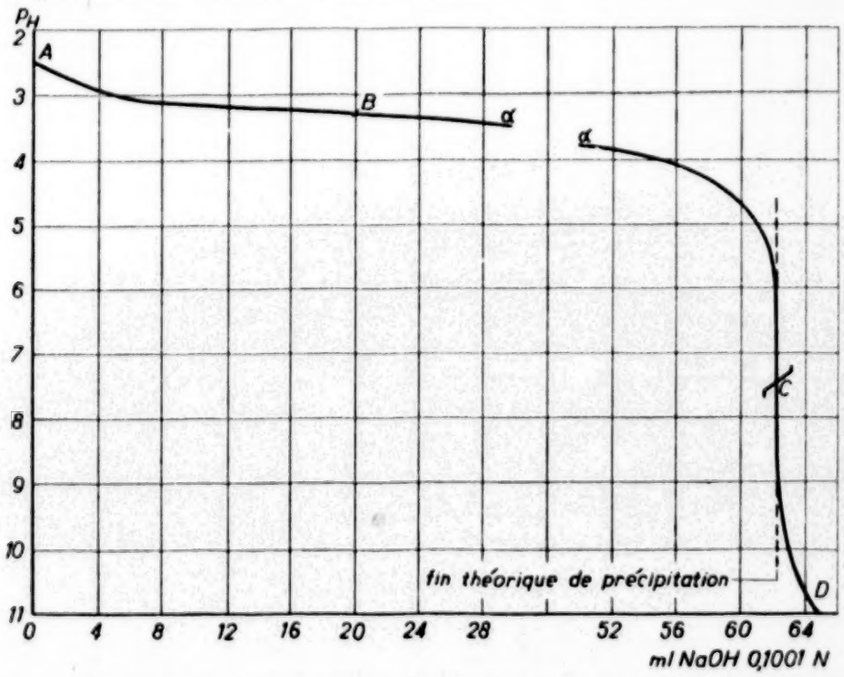


Fig. 4. Courbe de précipitation de l'oxinate d'aluminium par la soude

De B à C, précipitation de l'oxinate d'aluminium. Nous avons les différentes réactions suivantes:

$$ox^+ + OH^- \rightleftharpoons ox + H_2O$$
$$ox + OH^- \rightleftharpoons ox^- + H_2O$$
$$3\ ox^- + Al^{+3} \rightleftharpoons Al\,|\,ox\,|_3 \downarrow$$

En C fin de précipitation de l'oxinate. Le point d'inflexion C de la courbe

Bibliographie p. 290.

coïncide avec le point équivalent théorique. Il n'y a donc pas, comme pour l'hydroxyde d'aluminium, de phénomènes d'adsorption, ou de formation de sels basiques ou de complexes.

De C à D nous avons peut-être commencement de transformation lente de l'oxinate en aluminate.

Produit de solubilité

Il est possible de calculer le produit de solubilité de l'oxinate d'aluminium. Nous avons en effet au début de la précipitation. les équations suivantes:

$$p_H = pK_1 + \log \frac{A\,ox}{A\,ox^+}$$

$$p_H = pK_2 + \log \frac{A\,ox^-}{A\,ox} ; s = Al^{+3} \cdot A^3_{ox-} ; | \text{oxine totale} | = A_{ox+} + A_{ox} + A_{ox-}.$$

La résolution de ce système nous donne s (voir les calculs à la fin de la note)

$$s = 10^{-32.3}$$

Remarques

Le produit de solubilité de l'oxinate d'aluminium n'est qu'approximativement $10^{-32.3}$ pour les raisons suivantes:

Le précipité évolue et le produit de solubilité diminue en fonction du temps.

L'observation visuelle du début de précipitation est imparfaite; elle est faussée par la formation, au début, de grains trop petits pour pouvoir être observés.

Dosage potentiométrique

Pour éviter l'excès d'acide apporté par la solution aqueuse d'oxine, nous avons utilisé des solutions alcooliques d'oxine.

Dans nos essais, nous avons ajouté un petit excès d'oxine (3.5 molécules d'oxine pour un ion aluminium).

Nous représentons Figure 5 une courbe potentiométrique réalisée dans ces conditions. Le point équivalent C est obtenu lorsque la quantité théorique de soude a été ajoutée.

L'excès d'oxine limite la partie verticale avant et après le point C. Nous superposons en effet, ici, la précipitation de l'oxinate et la neutralisation de l'oxine en excès (Figure 1).

La Figure 5 *bis* nous montre, au voisinage du point équivalent, deux courbes obtenues dans les mêmes conditions. L'écart des points équivalents théoriques et expérimentaux est de l'ordre de 0.1%.

Nous avons basé sur ces résultats un dosage potentiométrique de l'ion aluminium. Le principe de la méthode est le suivant .

Principe du dosage

Le dosage potentiométrique des solutions acides de sels d'aluminium comporte deux phases.

Bibliographie p. 290.

Dosage de l'acidité libre Complexer les ions aluminium par des ions oxaliques. La précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est retardée. La fin de la neutralisation de l'acidité libre, par la soude est en conséquence très nette. La neutralisation peut s'effectuer potentiométriquement ou en présence d'un indicateur coloré (1).

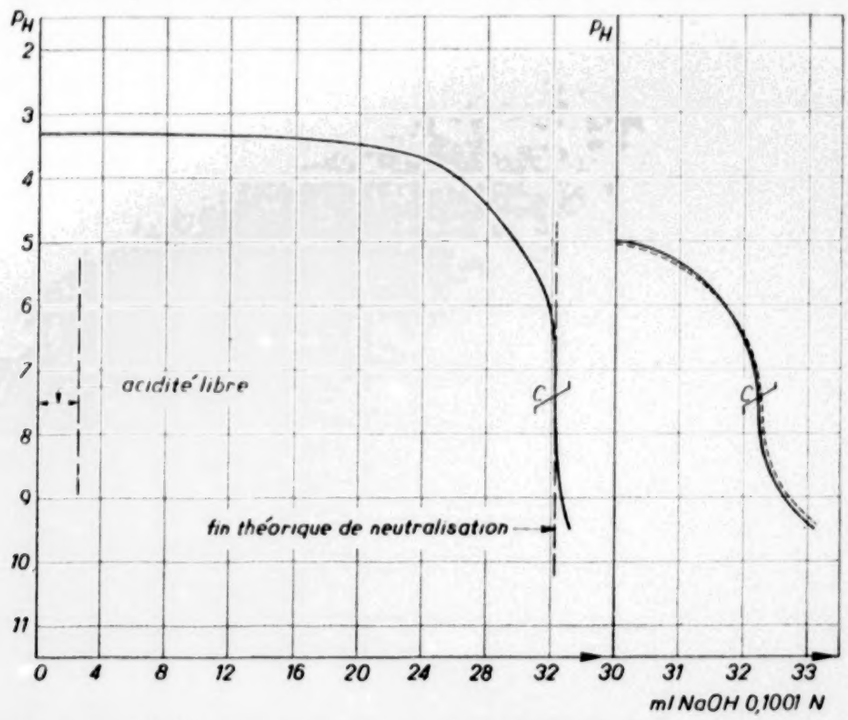


Fig. 5. Courbe de précipitation de l'oxinate d'aluminium par la soude (pour le dosage)

Dosage simultané de l'acidité libre et des ions aluminium. Ajouter dans la solution de l'oxine en léger excès et de la soude jusqu'à fin de précipitation de l'oxinate. La réaction est suivie potentiométriquement. La trouble de la solution empêche l'utilisation d'un indicateur coloré. Nous décrirons plus loin un dosage acidimétrique avec indicateurs.

II. EXTRACTION DE L'OXINATE D'ALUMINIUM PAR LE CHLOROFORME

L'oxinate d'aluminium est soluble en vert dans le chloroforme. Sa solubilité à 18° est $4.5 \cdot 10^{-2}$ molécule-gramme par litre.

Remarque

Pour déterminer la solubilité de l'oxinate d'aluminium dans le chloroforme, nous avons opéré de la façon suivante:

Précipitation de l'oxinate d'aluminium en solution aqueuse (sans excès d'oxine) Filtration de l'oxinate après repos. Lavage de l'oxinate à l'alcool et au chloroforme. Dissolution de l'oxinate dans le chloroforme jusqu'à saturation à 20°. Extraction de l'oxinate par une solution aqueuse acide (p_H 0). Dosage de l'oxine par bromatométrie.

Bibliographie p. 290.

Coefficient de partage

Lorsqu'une solution chloroformique d'oxinate d'aluminium est en présence d'eau, il s'établit entre ces deux phases un équilibre. Nous supposons ce qui est vraisemblable, que dans le chloroforme, il n'existe que des molécules d'oxinate non dissociées. Dans l'eau, au contraire, nous avons surtout les ions correspondants.

Le coefficient de partage est plus difficile à expliciter que dans le cas de l'oxine.

Nous avons pratiquement les équilibres suivants:

$$Al(ox)_{3\,CHCl_3} \rightleftharpoons Al(ox)_{3_{H_2O}} \text{ avec } \frac{|Al(ox)_3|_{CHCl_3}}{|Al(ox)_3|_{H_2O}} = F_1 \text{ coeffic. de partage} \quad (1)$$

$$Al(ox)_{3_{H_2O}} \rightleftharpoons 3\,ox^- + Al^{+3} \text{ avec } \frac{|ox^-|^3\,|Al^{+3}|}{|Al(ox)_3|_{H_2O}} = K \text{ constante d'ionisation.} \quad (2)$$

La relation (1) définit le coefficient de partage vrai F_1 de l'oxinate entre les deux phases. Ce coefficient est indépendant des concentrations.

La relation (2) définit la constante d'ionisation de l'oxinate dans l'eau. La valeur de K est indépendante de la concentration.

Ces constantes ne peuvent pas être calculées, car la solubilité de l'oxinate dans l'eau est très faible et la partie non dissociée est inconnue. Nous pouvons éliminer le facteur gênant en considérant le rapport $\frac{K}{F_1}$

$$\frac{K}{F_1} = \frac{|Al^{+3}|\,|ox^-|^3}{|Al(ox)_3|_{CHCl_3}} = R \quad (3)$$

Comme K et F_1 sont indépendants des concentrations, il en est de même de R. Lorsque les deux phases sont saturées d'oxinate (en présence d'un excès du solide), le numérateur $(Al^{+3})\,(ox^-)^3$ représente le produit de solubilité de l'oxinate dans l'eau, et le dénominateur la solubilité de l'oxinate dans le chloroforme.

Or, nous avons

$$|Al^{+3}|\,|ox^-|^3 = 10^{-32.3} \text{ et } |Al(ox)_3|_{CHCl_3} = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ d'où } R = 10^{-31.1}$$

pour des volumes égaux des deux phases.

Extraction de l'oxinate d'aluminium en fonction du p_H

Le problème à résoudre est le suivant: Si l'on met en présence des volumes égaux de chloroforme et d'eau, de l'oxine et du chlorure d'aluminium, il s'établit un certain état d'équilibre. Il s'agit de déterminer la répartition de ces différents ions ou molécules dans les deux phases en fonction du p_H de la solution aqueuse.

Etude théorique

Nous avons résolu théoriquement ce problème dans un cas particulier (voir le

Bibliographie p. 290.

détail des calculs à la fin de la note). Dans notre exemple, les volumes des phases aqueuse et chloroformique étaient égaux. La concentration totale de l'oxine était 1/10 moléculaire et la concentration totale de l'aluminium était 1/100 moléculaire.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant:

TABLEAU III

EXTRACTION THÉORIQUE DE L'OXINATE D'ALUMINIUM PAR LE CHLOROFORME EN FONCTION DU p_H

p_H d'extraction	0	1	2	3	4 à 9
Rapport d'extraction de l'aluminium	$10^{-16.6}$	$10^{-10.8}$	$10^{-5.2}$	$10^{-1.06}$	très grand
% d'aluminium extrait par le chloroforme	0	0	0	7.9	100 extraction quantitat.
Concentration de Al^{+3} dans la phase aqueuse	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	$10^{-2.04}$	0
% d'oxine dans la phase chloroform.	0.6	5.6	37.1	84.7	100 extraction quantitat.

Remarque

Le rapport d'extraction est défini par la relation:

$$r = \frac{|\text{aluminium dans le chloroforme}|}{|\text{aluminium dans la phase aqueuse}|} = \frac{|\text{Al (ox)}_3|_{CHCl_3}}{|\text{Al}^{+3}\text{ total}|_{H_2O}}$$

Ces résultats nous ont permis de construire la courbe d'extraction de l'aluminium en présence d'oxine par le chloroforme aux différents p_H (Figure 6).

L'extraction de l'aluminium, dans nos conditions, est quantitative pour les p_H supérieurs à 4.

Etude expérimentale

Nous avons expérimentalement vérifié quelques points de la courbe d'extraction. Nous donnons les principaux résultats dans le tableau suivant:

TABLEAU IV

EXTRACTION DE L'OXINATE D'ALUMINIUM PAR LE CHLOROFORME À DIFFÉRENTS p_H

p_H à l'équilibre	1.52	4.50	8.97	9.1
% d'aluminium extrait par $CH\,Cl_3$	0	99	99	99

Bibliographie p. 290.

Ces quatre expériences correspondent aux points A, B, C, D de la courbe d'extraction (Figure 6). Nous voyons que les résultats expérimentaux et théoriques coïncident.

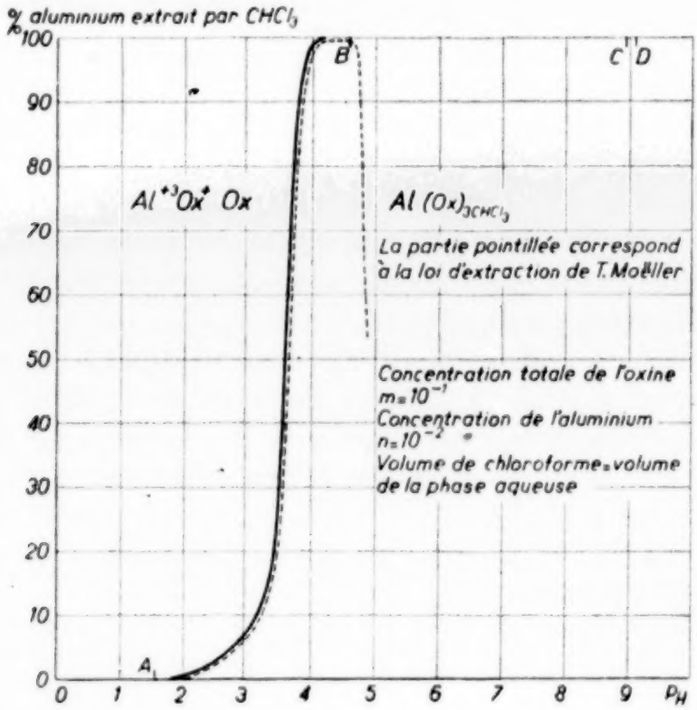


Fig. 6. Courbe d'extraction de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme en fonction du p_H

A titre d'exemple, nous donnons ci-après le mode opératoire utilisé dans la troisième expérience.

1. Préparation de 25 ml de solution chloroformique contenant de l'oxine à la concentration 10^{-1} moléculaire et de l'aluminium (sous forme d'oxinate) à la concentration 10^{-2} moléculaire.

Dissoudre 360 mg d'oxine dans 20 ml de chloroforme dans une ampoule à décanter de 100 ml. Ajouter 20 ml de tampon acétique (p_H 4.6) et 5 ml de chlorure d'aluminium $5 \cdot 10^{-2}$ moléculaire. Agiter l'ampoule jusqu'à l'équilibre (200 battements). Après repos les deux phases doivent être limpides. La solution aqueuse est incolore; l'oxine et l'aluminium sont extraits par le chloroforme.

Décanter la solution chloroformique et la placer dans une autre ampoule à décanter. Ajouter 5 ml de chloroforme propre dans la solution aqueuse. Agiter jusqu'à équilibre et soutirer le chloroforme qu'on joint au précédent.

2. Équilibre de la solution chloroformique précédente avec une solution alcaline.

Ajouter à la solution chloroformique 25 ml de tampon borique (p_H 9.2). Agiter jusqu'à équilibre (200 battements). Après repos, les deux phases doivent être limpides. Soutirer le chloroforme .Mesurer le p_H de la solution aqueuse avec une électrode de verre. Doser par bromatométrie l'oxine dans la phase aqueuse.

Remarques

Nos résultats expérimentaux et théoriques sont en milieu alcalin, en contradiction avec ceux de T. MOËLLER[2]. Cet auteur indique une extraction quantitative de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme dans un domaine restreint de p_H allant de 4.3 à 4.6.

Bibliographie p. 290.

III. DOSAGE ACIDIMÉTRIQUE

L'extraction de l'oxine et de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme nous a permis de mettre au point un dosage acidimétrique de l'ion aluminium.

Principe

Le dosage acidimétrique des solutions acides de sels d'aluminium comporte les phases suivantes;

Dosage de l'acidité libre. Complexer les ions aluminium par des ions oxaliques. La précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est retardée. La fin de la neutralisation de l'acide libre par la soude est en conséquence très nette. Arrêter le dosage au virage d'un indicateur convenable (1).

Dosage simultané de l'acidité libre et des ions aluminium. Précipiter l'oxinate d'aluminium par une solution d'oxine et de la soude titrée en excès. Extraire l'oxine restante et l'oxinate par agitation avec du chloroforme. Doser l'excès de soude par l'acide chlorhydrique en présence d'un indicateur convenable.

Réactifs

Soude titrée 1/10 normale
Acide chlorhydrique titré 1/10 normal
Chloroforme R.P.
Oxalate de potassium R.P.
Bleu de bromothymol: solution à 0.1% dans l'alcool
Échelle de teintes du bleu de bromothymol (Prolabo).

Remarques

Il faut vérifier que l'oxalate employé est neutre au bleu de bromothymol. Pratiquement avec le produit R.P. il n'y a aucune correction à faire. Si l'oxinate est trop acide ou basique, il faut utiliser, au lieu du solide, une solution oxalique préalablement amenée au p_H convenable (p_H 7.1) soit par de la soude, soit par de l'acide chlorhydrique dilué.

Mode opératoire

Acidité libre. Prélever 10 ml de la solution environ 1/20 moléculaire en aluminium. Les verser dans un bécher de 250 ml. Ajouter 40 ml d'eau, 2.5 g d'oxalate de potassium et deux gouttes de bleu de bromothymol. Titrer par la soude 1/10 normale jusqu'à p_H 7.1 (échelle de teintes).

Acidité totale. Prélever 10 ml de la solution environ 1/20 moléculaire en aluminium. Les placer dans une ampoule à décanter de 100 ml contenant 25 ml de chloroforme. Ajouter trois gouttes de bleu de bromothymol et 20 ml de solution 1/10 moléculaire d'oxine. Titrer rapidement par la soude 1/10 normale jusqu'à couleur verte du précipité. Fermer l'ampoule et agiter (250 battements environ). Laisser reposer. Si la solution aqueuse est trouble, agiter de nouveau (100 battements). La solution aqueuse doit être bleue. Déboucher l'ampoule en rinçant le bouchon à l'eau distillée. Vider le contenu de l'ampoule dans un bécher de 250 ml. Rincer

Bibliographie p. 290.

trois fois l'ampoule avec de l'eau distillée. Titrer l'excès de soude par l'acide chlorhydrique 1/10 normal jusqu'à p_H 7.4 (échelle de teintes).

Calcul des titres en aluminium et en acide libre

Soient a le titre de la soude utilisée, b et c les nombres de ml de soude versés dans les dosages précédents. Soient d le titre de l'acide chlorhydrique utilisé, e le nombre de ml d'acide versé dans le dosage en retour. Nous aurons:

$$\frac{ab}{10} = \text{ion gramme } H^+ \text{ par litre (en partant de 10 ml).}$$

$$\frac{a\left(C - \frac{de}{a} - b\right) 26.97}{30} = \text{grammes d'aluminium par litre (en partant de 10 ml).}$$

Résultats

La méthode décrite permet d'obtenir un résultat à 0.3% près. Le dosage complet demande vingt minutes.

Exemples d'analyses

TABLEAU V

DOSAGE ACIDIMÉTRIQUE DE L'ION ALUMINIUM

Dosage 1	Dosage 2		Titre en aluminium		Erreur %
ml de soude 0.1001 N	soude 0.1001 N	acide chlorhydr. 0.1002 N	acidimétr.	gravimétr.	
1.24	17.00	0.75	0.0501 M	0.0500 M	+ 0.2
1.24	17.00	0.72	0.0502 M	0.0500 M	+ 0.4
2.51	18.00	0.49	0.0500 M	0.0500 M	0
2.51	18.00	0.47	0.0501 M	0.0500 M	+ 0.2

Ions gênants

Les oxinates de nombreux cations sont peu solubles. Ces cations sont dosés en même temps que l'ion aluminium. C'est en particulier le cas de l'ion ferrique.

En présence de sels ammoniacaux, il faut arrêter le dosage à p_H 7.2 (dosage à 0.4% près).

Les ions chlorhydriques et sulfuriques ne gênent pas. Il est de toute façon indispensable de mettre au point le dosage dans les cas plus compliqués.

Bibliographie p. 290.

C. PROPRIÉTÉS DES OXINATES DE GALLIUM ET D'INDIUM

I. EN SOLUTION AQUEUSE

Si nous ajoutons de la soude dans une solution acide qui contient de l'oxine et des ions gallium ou indium, il précipite de l'oxinate $Ga(ox)_3$ ou $In(ox)_3$

Oxinate de gallium

Neutralisons par de la soude 0.0964 N une solution qui contient 10 ml de chlorure de gallium 0.0630 M, 311 mg d'oxine (rapport $\frac{|\text{oxine}|}{|\text{gallium}|} = 3.4$,) 20 ml d'acide chlorhydrique 0.1002 N et 40 ml d'eau distillée et bouillie.

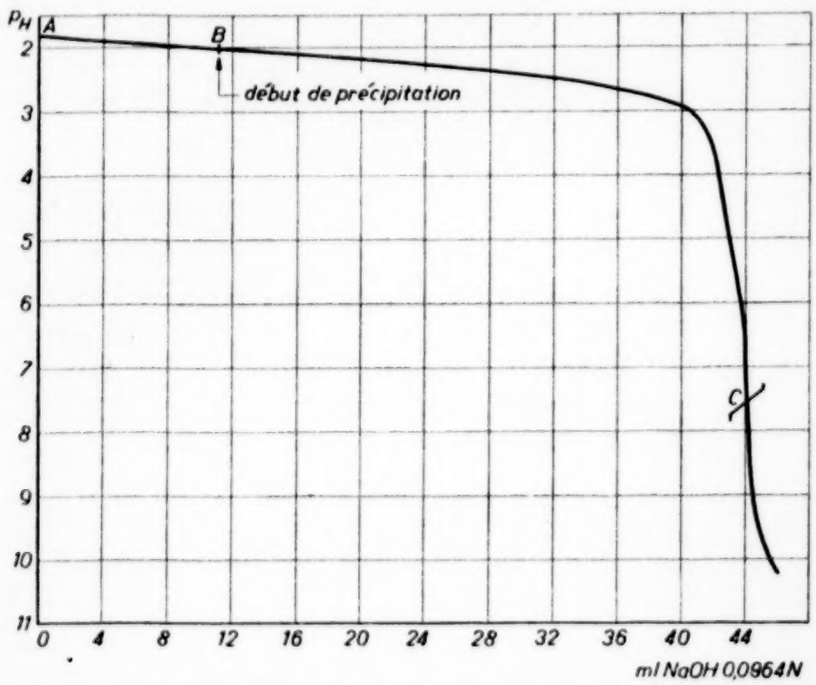


Fig. 7. Courbe de précipitation de l'oxinate de gallium par la soude

Nous obtenons une courbe $p_H = f$ (ml de soude) représentée (Fig. 7). Le début de précipitation visible de l'oxinate est situé au B. De B à C on a précipitation de l'oxinate

$$3\,ox^- + Ga^{+3} \rightleftharpoons \underline{Ga(ox)_3}\downarrow$$

et, simultanément, neutralisation des ions H_3O^+ et des ions oxinium ox^+ formés à partir de l'oxine en milieu acide.

$$ox^+ + OH^- \rightleftharpoons ox + H_2O$$

Le point équivalent C est confondu avec le point équivalent théorique à p_H 7.5

Bibliographie p. 290.

Remarque

Le p_H de début de précipitation de l'oxinate permet de calculer son produit de solubilité. On a:

$$|Ga^{+3}| \cdot |ox^-|^3 = 10^{-40.8}$$

(Voir les calculs à la fin de la note).

Oxinate d'indium

Neutralisons par de la soude 0.0964 N une solution qui contient 10 ml de chlorure d'indium 0.0970 M, 35 ml d'oxine 0.1000 M en solution alcoolique $\left(\frac{|\text{oxine}|}{|\text{indium}|} = 3.5\right)$ et 45 ml d'eau distillée et bouillie.

La courbe $p_H = f$ (ml de soude) représentée Fig. 8 a le même aspect que pour le gallium et l'aluminium.

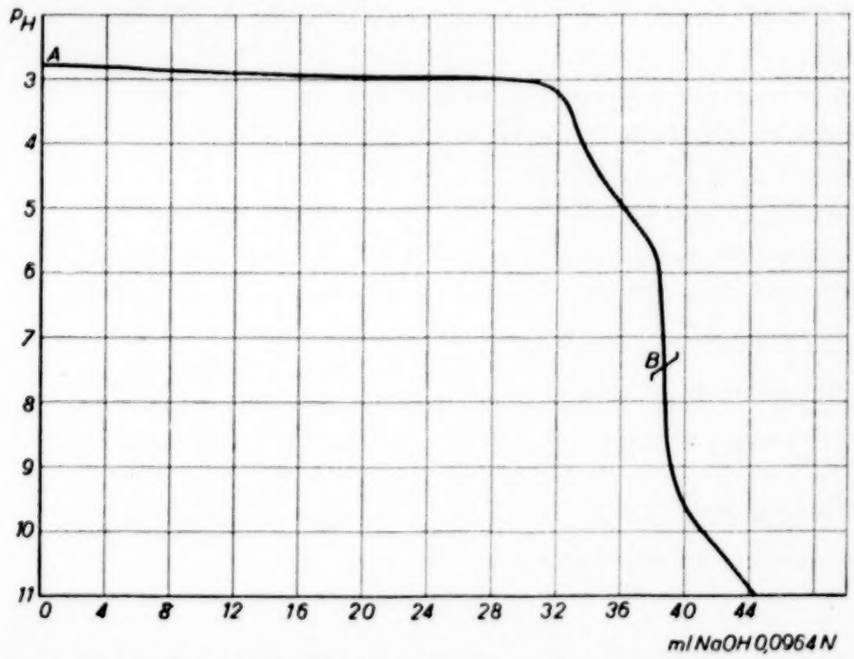


Fig. 8. Courbe de précipitation de l'oxinate d'indium par la soude

De A à B nous précipitions l'oxinate d'indium

$$In^{+3} + 3\,ox^- \rightleftharpoons \underline{In\,(ox)_3}\ \downarrow$$

En B, à $p_H = 7.5$, la précipitation de l'oxinate d'indium est terminée et les ions oxinium en excès, ramenés à l'état d'oxine. Le point B coïncide avec le point équivalent théorique.

La détermination du p_H de début de précipitation de l'oxinate permet, là encore, de calculer le produit de solubilité. Nous avons:

$$|In^{+3}|\,|ox^-|^3 = 10^{-36.7}$$

(Voir les calculs à la fin de la note).

Bibliographie p. 290.

Dosage acidimétrique du gallium et de l'indium

La formation de complexes oxaliques stables et d'oxinates peu solubles, permet de décrire:

1. Un dosage potentiométrique de ces éléments, analogue à celui que nous avons indiqué pour l'aluminium.

2. Un dosage en présence d'indicateur à condition de dissoudre les oxinates dans le chloroforme (voir précédemment avec l'aluminium).

II. EXTRACTION DES OXINATES DE GALLIUM ET D'INDIUM PAR LE CHLOROFORME

Les oxinates de gallium et d'indium sont solubles dans le chloroforme. Nous avons établi les résultats suivants à 18°.

$$S\ Ga\ (ox)_3 = 0.092\ M$$

et

$$S\ In\ (ox)_3 = 0.24\ M$$

L'oxinate d'indium est beaucoup plus soluble dans le chloroforme que les oxinates de gallium et d'aluminium.

Nous avons établi théoriquement les courbes d'extraction des oxinates de gallium et d'indium en fonction du p_H dans un cas particulier en utilisant la méthode de calcul décrite pour l'aluminium.

Les courbes d'extraction ont été établies en supposant que les cations Ga^{+3} ou In^{+3} étaient présents à la concentration 10^{-2}, l'oxine à la concentration 10^{-1} et que les volumes de chloroforme et de solution aqueuse étaient égaux.

Extraction de l'oxinate de gallium

Nous avons utilisé les constantes suivantes:

$$p_{K_1} = 2.5\ ;\ p_{K_2} = 3.5\ ;\ p_{K_3} = 5.5\ \text{(arbitraire)}.$$

$S\ Ga\ (ox)_3 = 0.092\ M$; $s = |Ga^{+3}|\,|ox^-|^3 = 10^{-40.8}$ d'où $R = \frac{s}{S} = 10^{-41.8}$

le calcul nous donne les résultats suivants:

TABLEAU VI

EXTRACTION THÉORIQUE DE L'OXINATE DE GALLIUM EN FONCTION DU p_H

p_H	0	1	2	3	4	5
r	1	$10^{-0.02}$	$10^{-0.15}$	$10^{-0.8}$	$10^{-2.2}$	$10^{-4.2}$
t	$10^{-14.9}$	$10^{-12.9}$	$10^{-11.1}$	$10^{-9.74}$	$10^{-8.67}$	$10^{-7.67}$
$\frac{R}{rt^3}$	$10^{-2.85}$	$10^{-3.1}$	$10^{-8.4}$	$10^{-11.8}$	$10^{-13.6}$	$10^{-14.6}$
$\lvert Ga\ (ox)_3\rvert_{CHCl_3}$	$10^{-7.8}$	$10^{-2.3}$	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
% de gallium extrait.	0	47	100	100	100	100

Bibliographie p. 290.

Nous avons réprésenté la courbe d'extraction sur la Figure 9.
Nous avons vérifié expérimentalement 3 points de cette courbe.

TABLEAU VII

EXTRACTION DE L'OXINATE DE GALLIUM À DIFFÉRENTS p_H

p_H	0.52	1.55	5.1
% de gallium extrait	4	98	99 à 100

Extraction de l'oxinate d'indium

Nous avons utilisé les constantes suivantes:

$$p_{K_1} = 3.6;\ p_{K_2} = 6 \text{ (arbitraire)};\ p_{K_3} = 8 \text{ (arbitraire)}.$$

$$S\ In\ (ox)_3 = 0.24\ M\ ;\ s = |In^{+3}|\ |ox^-|^3 = 10^{-33.9};\ R = \frac{s}{S} = 10^{-36.1}.$$

Le calcul nous donne les résultats suivants:

TABLEAU VIII

EXTRACTION THÉORIQUE DE L'OXINATE D'INDIUM EN FONCTION DU p_H

p_H	0	1	2	3	4	5
r	1	1	1	$10^{-0.1}$	$10^{-0.54}$	$10^{-1.45}$
t	$10^{-14.9}$	$10^{-12.9}$	$10^{-11.1}$	$10^{-9.74}$	$10^{-8.67}$	$10^{-7.67}$
$\frac{R}{rt^3}$	$10^{8.6}$	$10^{2.6}$	$10^{-2.8}$	$10^{-6.8}$	$10^{-9.6}$	$10^{-11.6}$
$\lvert In\ (ox)_3 \rvert_{CHCl3}$	$10^{-13.6}$	$10^{-7.6}$	$10^{-2.4}$	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
% d'indium extrait	0	0	36	100	100	100

Nous avons vérifié expérimentalement deux points de la courbe (Figure 9).

TABLEAU IX

EXTRACTION DE L'OXINATE D'INDIUM À DIFFÉRENTS p_H

p_H	1.8	3.4
% d'indium extrait	12	99 à 100

Les résultats sont conformes à nos prévisions théoriques. Du point de vue pratique, il serait problablement possible de séparer l'indium du gallium ou de l'aluminium en effectuant des extractions successives.

Bibliographie p. 290.

III. SÉPARATION DU GALLIUM DE L'ALUMINIUM

Nous voyons sur la Figure 9 que les courbes d'extraction du gallium et de l'aluminium sont décalées d'environ deux unités de p_H.

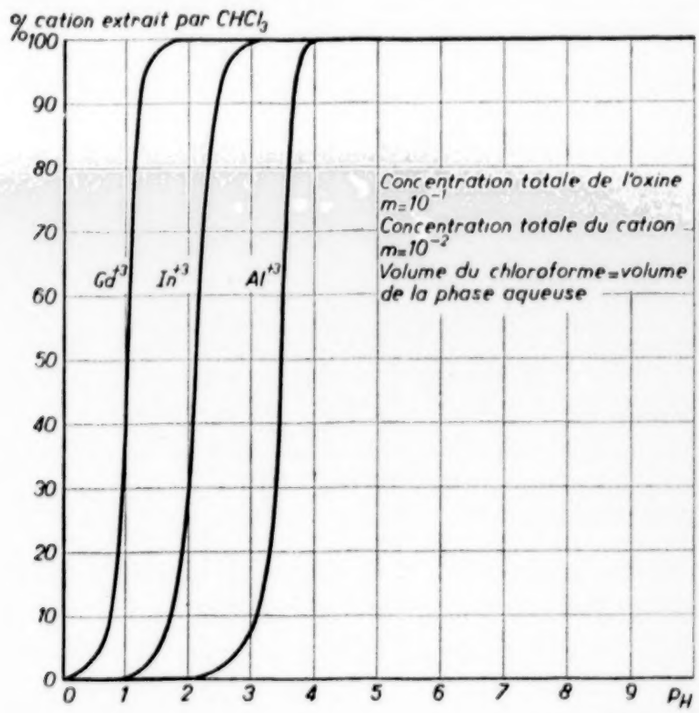


Fig. 9. Courbes d'extraction comparées des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium par le chloroforme en fonction du p_H

Comme exemple qui présente un intérêt pratique, nous avons considéré l'extraction d'un mélange des deux cations dans les conditions suivantes:

$$(Al^{+3}) \text{ total} = 10^{-2}; (Ga^{+3}) \text{ total} = 10^{-6}; \text{(oxine) totale} = 10^{-1}$$

volumes égaux des phases aqueuse et chloroformique.

La courbe d'extraction de l'oxinate d'aluminium n'est pas affectée par la présence des petites quantités d'oxinate de gallium, puisqu'il y a 10 fois plus d'aluminium que de gallium.

La courbe d'extraction de l'oxinate de gallium n'est pas affectée par la présence de grosses quantités d'aluminium, car au p_H ou le gallium est extrait, l'aluminium est à l'état de cation Al^{+3} dans la phase aqueuse.

Nous donnons ci-après le résultat des calculs de l'extraction de l'oxinate de gallium à la concentration 10^{-6} en fonction du p_H.

Nous avons représenté sur la Figure 10 les courbes d'extraction des oxinates de gallium et d'aluminium dans ces conditions. Nous voyons qu'il est possible d'effectuer la séparation quantitative de ces deux cations en une seule extraction à p_H 2.0.

Bibliographie p. 290.

Ce résultat est utilisable en analyse pour la séparation du gallium en présence d'aluminium.

TABLEAU X

EXTRACTION THÉORIQUE DES TRACES D'OXINATE DE GALLIUM EN PRÉSENCE D'IONS ALUMINIUM EN FONCTION DU p_H

p_H	0	1	2	3
$\lvert Ga(ox)_3 \rvert_{CHCl3}$	$10^{-11.8}$	$10^{-6.2}$	10^{-6}	10^{-6}
% gallium extrait	0	57·5	100	100

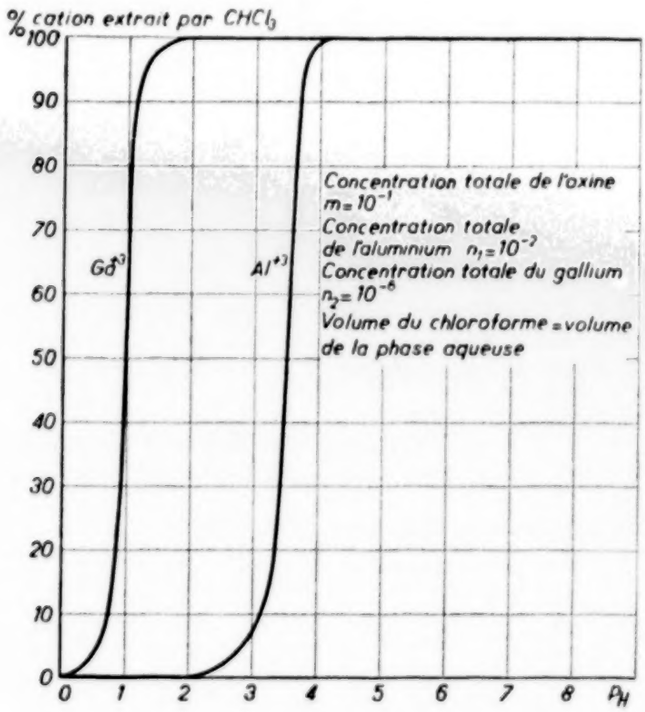


Fig. 10. Courbes d'extraction d'un mélange d'oxinate d'aluminium et de traces d'oxinate de gallium par le chloroforme en fonction du p_H

Remarque

E. B. SANDELL[3] indique que la séparation quantitative du gallium de l'aluminium a lieu de p_H 2.6 à 3. Nous avons vérifié qu'à ces p_H on extrait aussi de l'aluminium.

Bibliographie p. 290.

D. EXEMPLES DE CALCULS

I. CALCUL DE P_{K_1}

Coefficients d'activité

Au point M (Figure 1) nous avions dans la solution à 20°:

$$\begin{array}{ll} |ox^+| = 10^{-2.28}; & A_{H^+} = 10^{-5} \\ |ox| = 10^{-2.44}; & A_{OH^-} = 10^{-9.2} \\ |ox^-| = \text{négligeable}; & |Cl^-| = 10^{-1.68} \\ & |Na^+| = 10^{-1.8} \end{array}$$

$$\mu = 0.0211; \quad \sqrt{\mu} = 0.145$$

$$\log f_{ox^+} = \frac{-0.05 \cdot 0.145}{1 + 0.33 \cdot 0.145 \cdot 1.5} = -0.0675$$

$$f\,ox^+ = 0.855 = 10^{-0.068}$$

Calcul de pK_1

Nous avons

$$pH - 5 = pK_1 + \log \frac{10^{-2.44}}{10^{-2.28} \cdot 10^{-0.068}}$$

d'où

$$pK_1 = 5.09$$

Remarques

Le coefficient d'activité des molécules neutres est peu différent de l'unité. En conséquence $|ox| = A\,ox$.

Nous avons pris pour rayon de l'ion oxinium $R\,ox^+ = 1.5 \cdot 10^{-8}$ cm.

II. CALCUL DE P_{K_2}

Coefficients d'activité

Au point N (Figure 1) nous avions dans la solution à 20°:

$$\begin{array}{ll} |ox^+| = \text{négligeable}; & A_{OH^-} = 10^{-4.33} \\ |ox| = 10^{-2.44}; & |Cl^-| = 10^{-1.72} \\ |ox^-| = 10^{-2.32}; & |Na^+| = 10^{-1.62} \\ A_{H^+} = 10^{-9.87} & \end{array}$$

$$\mu = 0.0238; \quad \sqrt{\mu} = 0.154$$

$$\log f\,ox^- = \frac{-0.5 \cdot 0.154}{1 + 0.33 \cdot 0.154 \cdot 1.5} = -0.0715$$

$$f\,ox^- = 0.85$$

Calcul de pK_2

$$pH = 9.87 = pK_2 + \log \frac{10^{-2.32} \cdot 10^{-0.07}}{10^{-2.44}}$$

$$pK_2 = 9.82$$

Remarques

Nous avions ici aussi $|ox| = A\,ox$

Nous avons pris pour rayon de l'ion oxinate $R\,ox^- = 1.5 \cdot 10^{-8}$ cm.

III. EXTRACTION DE L'OXINE EN FONCTION DU P_H

Nous allons étudier théoriquement le répartition d'une certaine quantité d'oxine entre du chloroforme et une solution aqueuse en fonction du p_H.

Bibliographie p. 290.

Conditions initiales

Nous supposons pour fixer les conditions initiales:

1. Que nous avons des volumes égaux de solution aqueuse et de chloroforme.
2. Que nous connaissons les p_K de l'oxine et le coefficient F de partage de l'oxine entre le chloroforme et la solution aqueuse (à 20°).
3. Que nous connaissons le p_H de la phase aqueuse à l'équilibre.
4. Que nous connaissons la concentration totale m de l'oxine.

Mise en équations

Nous avons dans notre système quatre inconnues:
Concentration des ions oxinium $|\,ox^+\,|$
Concentration de l'oxine dans l'eau $|\,ox\,|$
Concentration des ions oxinate $|\,ox^-\,|$
Concentration de l'oxine dans le chloroforme $|\,ox\,|_{CHCl_3}$.
Ces quatre inconnues sont reliées par quatre équations

$$ox^+ \rightleftharpoons ox + H^+ \quad \text{avec} \quad \frac{|\,ox\,|\,|\,H^+\,|}{|\,ox^+\,|} = K_1 \tag{1}$$

$$ox \rightleftharpoons ox^- + H^+ \quad \text{avec} \quad \frac{|\,ox^-\,|\,|\,H^+\,|}{|\,ox\,|} = K_2 \tag{2}$$

$$ox_{H_2O} \rightleftharpoons ox_{CHCl_3} \quad \text{avec} \quad \frac{|\,ox\,|_{CHCl_3}}{|\,ox\,|_{H_2O}} = F \text{ (coefficient de partage)} \tag{3}$$

bilan de l'oxine $$m = |\,ox^+\,| + |\,ox\,| + |\,ox^-\,| + |\,ox\,|_{CHCl_3} \tag{4}$$

Résolution du système précédent

Pour résoudre ce système on tire des équation (1) (2) (3) $|\,ox^+\,|\,|\,ox\,|\,|\,ox^-\,|$ en fonction de $|\,ox\,|_{CHCl_3}$. L'équation (4) permet alors de calculer $|\,ox\,|_{CHCl_3}$. Nous avons:

$$|\,ox\,| = \frac{|\,ox\,|_{CHCl_3}}{F}; \quad |\,ox^-\,| = K_2 \frac{|\,ox\,|}{|\,H^+\,|}$$

$$\text{d'où } |\,ox^-\,| = \frac{K_2}{F} \frac{|\,ox\,|_{CHCl_3}}{|\,H^+\,|}; |\,ox^+\,| = \frac{|\,ox\,|\,|\,H^+\,|}{K_1}$$

$$\text{d'où } |\,ox^+\,| = \frac{|\,H^+\,|\,|\,ox\,|_{CHCl_3}}{F\,K_1}$$

$$\text{d'où : } m = |\,ox\,|_{CHCl_3} \times \left(1 + \frac{|\,H^+\,|}{F\,K_1} + \frac{K_2}{F\,|\,H^+\,|}\right)$$

$$|\,ox\,|_{CHCl_3} = \frac{m}{1 + \frac{|\,H^+\,|}{F\,K_1} + \frac{K_2}{F\,|\,H^+\,|}} \tag{5}$$

Valeurs numériques

Dans nos expériences, nous avions:

$$F = 720;\ K_1 = 10^{-5.09};\ K_2 = 10^{-9.82};\ m = 10^{-1}$$

d'où $$SK_1 = 10^{-2.23},\ \frac{K_2}{S} = 10^{-12.7}$$

Par application de ces valeurs dans l'équation (5) on calcule les nombres donnés dans le Tableau I.

Bibliographie p. 290.

IV. CALCUL DU PRODUIT DE SOLUBILITÉ DE L'OXINATE D'ALUMINIUM

Composition de la solution

Au début de la précipitation, nous avions:

$p_H = 3.53$ (pour l'opalescence)
Volume de la solution 98 ml 00
Quantité totale d'oxine 0.00150 molécule
Quantité totale d'aluminium 0.000500 ion Al^{+3}

d'où à 20°:

$$a_{H^+} = 10^{-3.53} \qquad |Na^+| = 5.6 \cdot 10^{-2.29}$$
$$a_{OH^-} = 10^{-10.67}; \qquad |ox^+| = 3 \cdot 10^{-2.29}$$
$$|Cl^-| = 9 \cdot 10^{-2.29}; \qquad |ox| = 10^{-3.36}$$
$$|Al^{+3}| = 10^{-2.29}; \qquad |ox^-| = 10^{-9.56}$$

Coefficients d'activité

$$\mu = 0.5\,(9 \cdot 10^{-2.29} + 9 \cdot 10^{-2.29} + 5.6 \cdot 10^{-2.29} + 3 \cdot 10^{-2.29})$$
$$\mu = 0.068; \quad \sqrt{\mu} = 0.26$$

d'où
$$f_{Al^{+3}} = 0.098; \quad f_{ox^-} = 0.77$$

Produit de solubilité

$$s = 10^{-2.29} \cdot (10^{-9.56})^3 \cdot 0.098 \cdot (0.77)^3$$
$$s = 10^{-32.3}$$

V. EXTRACTION DE L'OXINE ET DE L'OXINATE D'ALUMINIUM PAR LE CHLOROFORME EN FONCTION DU p_H

Nous allons étudier théoriquement la répartition d'une certaine quantité d'oxine et d'aluminium entre du chloroforme et une solution aqueuse en fonction du p_H.

Conditions initiales

Nous supposons pour fixer des conditions initiales:

1. Que nous avons des volumes égaux de solution aqueuse et de chloroforme.
2. Que nous connaissons les p_K de l'oxine; le coefficient F de partage de l'oxine entre le chloroforme et l'eau; le coefficient F_2 de partage de l'oxinate d'aluminium entre le chloroforme et l'eau (à 20°) et les constantes d'acidité des différents ions de l'aluminium.
3. Que nous connaissons le p_H de la phase aqueuse à l'équilibre.
4. Que nous connaissons la concentration totale m de l'oxine et la concentration totale n de l'aluminium.

Mise en équations

Notre système comporte 10 inconnues.

Pour l'oxine $|ox^+|$; $|ox|$; $|ox^-|$; $|ox|_{CHCl_3}$; $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$

Pour l'aluminium $|Al^{+3}|$; $|Al(OH)^{+2}|$; $|Al(OH)_2^+|$; $|Al(OH)_3|$; $|AlO_2^-|$.

Remarques

1. Il existe une onzième inconnue $|Al(ox)_3|_{H_2O}$; elle a été éliminée en considérant le coefficient de partage de l'oxinate entre le chloroforme et la phase aqueuse.
2. Les dix inconnues ne sont pas toujours nécessaires. Par exemple en milieu acide ($p_H < 3$), on peut considérer que des ions ou molécules comportant de l'aluminium, seul (Al^{+3}) est important dans la phase aqueuse. Nous résoudrons le problème général de façon à obtenir fina-

Bibliographie p. 290.

lement une seule équation. Dans les applications numériques on négligera certains termes.

Ces inconnues sont liées par les dix équations suivantes:

(1) $\frac{|Al(OH)^{+2}|\,|H^+|}{|Al^{+3}|} = k_1$
(système $Al^{+3}/Al(OH)^{+2}$)

(2) $\frac{|Al(OH)_2^+|\,|H^+|}{|Al(OH)^{+2}|} = k_2$
(couple $Al(OH)^{+2}/(Al(OH)_2^+)$)

(3) $\frac{|Al(OH)_3|\,|H^+|}{|Al(OH)_2^+|} = k_3$
(couple $Al(OH)_2^+/Al(OH)_3$)

(4) $\frac{|AlO_2^-|\,|H^+|}{|Al(OH)_3|} = k_4$
(couple $Al(OH)_3/(AlO_2^-)$)

(5) $\frac{|ox|_{CHCl_3}}{|ox|_{H_2O}} = F$
(coeff. de partage de l'oxine)

(6) $\frac{|ox|\,|H^+|}{|ox^+|} = K_1$
(couple ox^+/ox)

(7) $\frac{|ox^-|\,|H^+|}{|ox|} = K_2$
(couple ox/ox^-)

(8) $\frac{|Al^{+3}|\,|ox^-|^3}{|Al(ox)_3|_{CHCl_3}} = R$
(coefficient de partage de l'oxinate)

(9) $m = |ox^+| + |ox| + |ox^-| + 3|Al(ox)_3|_{CHCl_3} + |ox|_{CHCl_3}$
(bilan de l'oxine)

(10) $n = |Al^{+3}| + |Al(OH)^{+2}| + |Al(OH)_2^+| + |Al(OH)_3| + |AlO_2^-| + |Al(ox)_3|_{CHCl_3}$
(bilan de l'aluminium)

Remarques

a. Nous supposons dans l'équation (9) que la concentration des molécules d'oxinate d'aluminium non dissociées dans l'eau est négligeable. Le calcul a vérifié cette hypothèse.

b. Nous supposons qu'il ne précipite pas d'oxinate d'aluminium. Cette hypothèse est justifiée, car il ne peut pas exister d'oxinate en présence d'une solution chloroformique non saturée. Nous avons choisi les concentrations d'oxine et d'aluminium en conséquence.

Principe de la résolution

Nous résolvons le système d'équations par rapport à $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$. Pour cela:

a. Les équations (1), (2), (3), (4), (10) nous permettent de calculer Al^{+3} en fonction de $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$.

b. Les équations (5), (6), (7), (9), nous permettent de calculer (ox^-) en fonction de $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$

c. L'équation (8) utilisant les valeurs trouvées dans a et b permet de résoudre par rapport à $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$.

a. Calcul de $|Al^{+3}|$ en fonction de $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$

$$|Al(OH)^{+2}| = |Al^{+3}| \times \frac{k_1}{|H^+|}$$

$$|Al(OH)_2^+| = \frac{k_2}{|H^+|} \times |Al(OH)^{+2}| = |Al^{+3}| \times \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2}$$

$$|Al(OH)_3| = \frac{k_3}{|H^+|}\,|Al(OH)_2^+| = |Al^{+3}| \times \frac{k_1 k_2 k_3}{|H^+|^3}$$

$$|AlO_2^-| = \frac{k_4}{|H^+|}\,|Al(OH)_3| = |Al^{+3}| \times \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{|H^+|^4}$$

Bibliographie p. 290.

$$n = |Al^{+3}| \left(1 + \frac{k_1}{|H^+|} + \frac{k_1 k_2}{|H^+|^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{|H^+|^3} + \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{|H^+|^4}\right) + |Al(ox)_3|_{CHCl_3}$$

$$n = |Al^{+3}| \left(\frac{|H^+|^4 + k_1|H^+|^3 + k_1 k_2|H^+|^2 + k_1 k_2 k_3|H^+| + k_1 k_2 k_3 k_4}{|H^+|^4}\right) + |Al(ox)_3|_{CHCl_3}$$

$$|Al^{+3}| = (n - |Al(ox)_3|_{CHCl_3}) \times \times \frac{|H^+|^4}{|H^+|^4 + k_1|H^+|^3 + k_1 k_2|H^+|^2 + k_1 k_2 k_3|H^+| + k_1 k_2 k_3 k_4}$$

$$\text{posons } r = \frac{|H^+|^4}{|H^+| + k_1|H^+|^3 + k_1 k_2|H^+|^2 + k_1 k_2 k_3|H^+| + k_1 k_2 k_3 k_4}$$

d'où $$|Al^{+3}| = (n - |Al(ox)_3|_{CHCl_3})\, r \qquad (11)$$

b. Calcul de $|ox^-|$ en fonction de $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$

$$|ox| = |ox^-| \frac{|H^+|}{K_2}$$

$$|ox^+| = \frac{|ox|\,|H^+|}{K_1}; \quad |ox^+| = |ox^-| \frac{|H^+|^2}{K_1 K_2}$$

$$|ox|_{CHCl_3} = |ox| \times F. \; ; \quad |ox|_{CHCl_3} = |ox^-| \frac{|H^+|\,F}{K_2}$$

$$m = |ox^-| \left(1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{K_1 K_2} + \frac{|H^+|\,F)}{K_2}\right) + 3\,|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$$

$$m = |ox^-| \left(\frac{K_1 K_2 + K_1|H^+| + |H^+|^2 + K_1|H^+|\,F}{K_1 K_2}\right) + 3\,|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$$

$$|ox^-| = (m - 3\,|Al(ox)_3|_{CHCl_3}) \times \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1|H^+| + K_1|H^+|\,F + |H^+|^2}$$

$$\text{posons } t = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1|H^+| + |H^{+2}| + K_1|H^+|\,F}$$

d'où $$|ox^-| = (m - 3\,|Al(ox)_3|_{CHCl_3}) \times t \qquad (12)$$

c. Equation finale permettant de calculer $|Al(ox)_3|_{CHCl_3}$

Nous avons $$\frac{|Al^{+3}|\,|ox^-|^3}{|Al(ox)_3|_{CHCl_3}} = R \qquad (8)$$

$$|Al^{+3}| = (n - |Al(ox)_3|_{CHCl_3}) \times r \qquad (11)$$

$$|ox^-| = (m - 3\,|Al(ox)_3|_{CHCl_3}) \times t \qquad (12)$$

d'où en posant $$|Al(ox)_3|_{CHCl_3} = x$$

$$\frac{r t^3 (n - x)(m - 3x)^3}{x} = R,$$

d'où en effectuant et en ordonnant le polynôme

$$27x^4 - 27x^3(m + n) + 9mx^2(m + 3n) - m^2 x(m + 9n) - \frac{xR}{rt^3} + n m^3 = 0 \qquad (13)$$

Résolution de l'équation (13)

1. On peut résoudre cette équation par la méthode des approximations successives.

Bibliographie p. 290.

Il est indispensable de fixer les valeurs de m, de n, de R et de calculer r et t en fonction du p_H.

Nous avons pris ici: $m = 10^{-1}$; $n = 10^{-2}$; $R = 10^{-31.1}$

Calcul de r:

$$r = \frac{|H^+|^4}{|H^+|^4 + k_1|H^+|^3 + k_1k_2|H^+|^2 + k_1k_2k_3|H^+| + k_1k_2k_3k_4}$$

avec $k_1 = 10^{-4.9}$; $k_2 = 10^{-7}$; $k_3 = 10^{-9}$; $k_4 = 10^{-11}$
(arbitraire) (arbitraire)

Nous avons en fonction du p_H les résultats suivants:

TABLEAU XI

VALEURS DE r À DIFFÉRENTS p_H

p^H	0	1	2	3	4	5	6	9	12	14
$\|H^+\|$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-14}
r	1	1	1	1	$10^{-0.052}$	$10^{-0.35}$	$10^{-1.14}$	$10^{-6.3}$	10^{-16}	10^{-24}

Calcul de t:

$$t = \frac{K_1K_2}{K_1K_2 + K_1|H^+| + |H^+|^2 + F|H^+|K_1}$$

avec $K_1 = 10^{-5.09}$; $K_2 = 10^{-9.82}$; $F = 720 = 10^{2.86}$

Nous avons en fonction du p_H les résultats suivants:

TABLEAU XII

VALEURS DE t À DIFFÉRENTS p_H

p_H	0	1	2	3	4	5	6	9	12	14
t	$10^{-14.9}$	$10^{-12.9}$	$10^{-11.1}$	$10^{-9.74}$	$10^{-8.67}$	$10^{-7.67}$	$10^{-6.67}$	$10^{-3.7}$	$10^{-0.85}$	1

Calcul de $\frac{R}{rt_3}$*:* $R = 10^{-31.1}$

Nous avons en fonction du p_H les résultats de suivants:

TABLEAU XIII

VALEURS DE $\frac{R}{rt^3}$ À DIFFÉRENTS p_H

p_H	0	1	2	3	4	5	6	9	12	14
$\frac{R}{rt^3}$	$10^{13.6}$	$10^{7.8}$	$10^{2.2}$	$10^{-1.9}$	$10^{-5.04}$	$10^{-7.71}$	$10^{-9.95}$	$10^{-13.6}$	$10^{-12.5}$	$10^{-7.1}$

La valeur de $\frac{R}{rt^3}$ passe par un minimum pour un p_H voisin de 8.

Calcul de x:

$$x = |Al(ox)_3|_{CHCl_3}$$

Nous avons: $m = 10^{-1}$; $n = 10^{-2}$,

d'où: $$27x^4 - 2.97x^3 + 0.117x^2 - 0.0019x - \frac{R}{rt^3}x + 10^{-5} = 0 \qquad (13)$$

Bibliographie p. 290.

Pour chaque valeur de p_H il existe une équation de ce type. La résolution par approximations successives de ces équations nous donne les résultats du Tableau (III).

VI. PRODUITS DE SOLUBILITÉ DES HYDROXYDES ET DES OXINATES D'INDIUM ET DE GALLIUM

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'indium $In(OH)_3$

Au début de la précipitation, nous avions:

$$A_{H^+} = 10^{-3.85} \qquad |Cl^-| = 3\cdot 10^{-1.96} + 10^{-1.87}$$
$$A_{OH^-} = 10^{-10.35} \qquad |Na^+| = 10^{-1.87}$$
$$|In^{+3}| = 10^{-1.95}$$

d'où $\mu = 0.08$; $\sqrt{\mu} = 0.28$; $f_{In^{+3}} = 10^{-0.9}$

$$S_{In(OH)_3} = 10^{-33.9}$$

Produit de solubilité de l'oxinate In $(ox)_3$

Au début de la précipitation, nous avions:

$$A_{H^+} = 10^{-2.65} \qquad \text{volume total } 93.5 \text{ ml}$$
$$A_{OH^-} = 10^{-11.55} \qquad |ox^+| = 3.5\cdot 10^{-1.98}$$
$$|Cl^-| = 4.5\cdot 10^{-1.98} \qquad |ox| = 10^{-3.87}$$
$$|In^{+3}| = 10^{-1.98} \qquad |ox^-| = 10^{-11.05}$$
$$|Na^+| = 10^{-1.98}$$

d'où $\mu = 0.0942$; $\sqrt{\mu} = 0.307$; $f_{In^{+3}} = 0.063$; $f_{ox^-} = 0.74$

$$S_{In(ox)_3} = 10^{-36.7}$$

Produit de solubilité de l'oxinate Ga $(ox)_3$

Au début de la précipitation, nous avions:

$$A_{H^+} = 10^{-2.05} \qquad \text{volume total } 81.5 \text{ ml}$$
$$A_{OH^-} = 10^{-12.1} \qquad |ox^+| = 3.4\cdot 10^{-2.11}$$
$$|Cl^-| = 3\cdot 10^{-2.11} + 0.0245 \qquad |ox| = 10^{-4.62}$$
$$|Ga^{+3}| = 10^{-2.11} \qquad |ox^-| = 10^{-12.4}$$
$$|Na^+| = 0.0140$$

d'où $\mu = 0.084$; $\sqrt{\mu} = 0.289$; $f_{Ga^{+3}} = 0.073$; $f_{ox^-} = 0.73$

$$S_{Ga(ox)_3} = 10^{-40.8}$$

Produit de solubilité de l'hydroxyde Ga $(OH)_3$

Au début de la précipitation, nous avions:

$$A_{H^+} = 10^{-3.15} \qquad \text{volume total } 102 \text{ ml}$$
$$A_{OH^-} = 10^{-11.05} \qquad |Ga(OH)^{+2}| = 10^{-2.35}$$
$$|Cl^-| = \frac{2.3}{102} \qquad |Ga^{+3}| = 10^{-3}$$
$$|Na^+| = \frac{1.26}{102}$$

d'où $f_{Ga(OH)^{+2}} = 0.50$ $\qquad f_{Ga^{+3}} = 0.26$

$$|Ga\,OH^{+2}|\,|OH^-|^2 = 10^{-35.8}$$

et

$$|Ga^{+3}|\,|OH^-|^3 = 10^{-36.7}$$

Bibliographie p. 290.

TABLEAU XIV

PROPRIÉTÉS COMPARÉES DES HYDROXYDES ET DES OXINATES D'ALUMINIUM DE GALLIUM ET D'INDIUM

Propriétés	Aluminium	Gallium	Indium
Hydroxydes (Solutions chlorhydrique 10^{-2} M)			
p_H de début de précipitation	3.95	3.15	3.90
p_H de redissolution complète	11.0	9.5	non amphotère
Produit de solubilité	$\lvert Al^{+3}\rvert \lvert OH^-\rvert^3 = 10^{-33.8}$	$\lvert GaOH^{+2}\rvert \lvert OH^-\rvert^2 = 10^{-35.8}$	$\lvert In^{+3}\rvert \lvert OH^-\rvert^3 = 10^{-33.9}$ (6) (7)
	$\lvert AlO_2^-\rvert \lvert H^+\rvert = 10^{-13}$	$\lvert Ga^{+3}\rvert \lvert OH^-\rvert^3 = 10^{-36.7}$	
Couples acide-base			
pK_1	4.6	2.5	3.4* 8
pK_2	inconnu	3.45* (4) (5)	inconnu
		$pK_5 = 10.3$*; $pK_6 = 11.7$*	
Oxinates (Solution 10^{-2} M et $\frac{\lvert oxine\rvert}{\lvert Me^{+3}\rvert} = 3.5$)			
p_H de début de précipitation	3.55	2.05	2.65
Produit de solubilité	$10^{-32.3}$	$10^{-40.8}$	$10^{-36.7}$
Solubilité dans $CHCl_3$ à 18°	0.045 M	0.092 M	0.24 M
p_H d'extraction quantitative par $CHCl_3$ (10^{-1} M en oxine)	4.2	2.0	3.4

* Ces nombres ont été déterminés par d'autres auteurs (voir la bibliographie).

RÉSUMÉ

Nous avons étudié la solubilité dans l'eau en fonction du p_H de l'oxine et des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium, ainsi que leur solubilité dans le chloroforme.

Les courbes de répartition entre le chloroforme et l'eau en fonction du p_H ont été établies.

Le gallium peut être séparé de l'aluminium par extraction de l'oxinate à p_H 2.0. On peut encore séparer une partie de gallium de 10^4 parties d'aluminium.

La formation des oxinates peut servir de base à une acidimétrie des ions Al^{+3}, Ga^{+3} et In^{+3}.

SUMMARY

A study has been made of the solubility in water as a function of p_H of oxine and of the oxinates of aluminium, gallium and indium, as well as their solubility in chloroform.

The curves showing the partition between chloroform and water as a function of p_H have been established.

Gallium can be separated from aluminium by extraction of the oxinate at p_H 2.0. It is possible by this means to separate one part of gallium from 10^4 parts of aluminium.

The formation of the oxinates serves as a basis of an acidimetric determination of the ions Al^{+3}, Ga^{+3} and In^{+3}.

Bibliographie p. 290.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir studierten die Löslichkeit in Wasser als Funktion des p_H von Oxin und den Oxinaten von Aluminium, Gallium und Indium, wie auch ihre Löslichkeit in Chloroform.

Die Verteilungskurven zwischen Chloroform und Wasser als Funktion des p_H wurden festgestellt.

Das Gallium kann vom Aluminium durch Extraktion des Oxinats bei p_H 2.0 getrennt werden. Man kann noch einen Teil Gallium von 10^4 Teilen Aluminium trennen.

Die Bildung der Oxinate kann als Grundlage der azidimetrischen Bestimmung der Ionen Al^{+3}, Ga^{+3} und In^{+3} dienen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S.LACROIX, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 3.

[2] T. MOELLER, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 15 (1943) 347.

[3] E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 13 (1941) 844; *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New-York (1944).

[4] R. FRICKE ET K. MEYRING, *Z. anorg. Ch.*, 176 (1928) 335. (p_K des ions du gallium).

[5] H. C. FOGG, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 66 (1934) 107. (p_K des ions du gallium.)

[6] T. MOELLER, *J. Am. Ch. Soc.*, 63 (1941) 1206.

[7] T. MOELLER, *J. Am. Ch. Soc.*, 63 (1941) 2625. (Produit de solubilité de In $(OH)_3$).

[8] E. M. HATTOX ET T. DE VRIES, *J. Am. Ch. Soc.*, 58 (1936) 2127. (p_K des ions de l'indium).

Nous remercions la Compagnie PÉCHINEY pour l'aide matérielle qu'elle nous a fournie durant ce travail.

Reçu le 31 mars 1947

LA MÉTHYLFLUORONE, RÉACTIF SPÉCIFIQUE DE L'ANTIMOINE

par

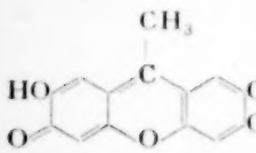
J. GILLIS, J. HOSTE ET A. CLAEYS

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Gand (Belgique)

La méthylfluorone, qui a déjà été décrite comme réactif spécifique de l'antimoine, a fait l'objet d'une nouvelle recherche qui a conduit à une technique permettant l'identification de l'antimoine en présence d'une foule d'autres ions.

1. INTRODUCTION

Nous devons à WENGER, DUCKERT et BLANCPAIN[1, 2, 3] des recherches approfondies sur la 9-méthyl-2, 3, 7-trihydroxy-6-fluorone*, comme réactif de l'antimoine. La réaction étant effectuée le plus souvent en tube à essai, les auteurs signalent qu'elle devient spécifique à condition d'opérer en solution tartrique de $p_H = 4$ (virage du méthylorange). En fait on élimine ainsi, par précipitation, un grand nombre d'ions qui ne se maintiennent pas en solution à p_H 4. C'est en cherchant à éviter la nécessité de cette séparation préalable que nous avons été conduits à soumettre cette réaction à une étude détaillée, destinée à la rendre spécifique en présence des ions étrangers.



2. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA FLUORONE

En essayant de préparer une solution alcoolique à 0.5 % de méthylfluorone, au moyen d'un produit que Monsieur WENGER avait eu l'amabilité de nous envoyer et pour lequel nous désirons encore le remercier à cet endroit, nous avons dû constater que l'échantillon en question était trop peu soluble pour permettre l'obtention d'une solution d'une telle concentration. Comme le produit avait séjourné plusieurs mois dans notre laboratoire avant d'être utilisé, nous avons craint une décomposition possible et nous nous sommes décidés à préparer nous-mêmes le réactif en question.

Nous avons suivi exactement la méthode de C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM[4], modifiée par P. WENGER, R. DUCKERT et CL. BLANCPAIN[3].

10 g de 1, 2, 4-triacétyl-trioxy-benzène sont dissous dans 100 ml d'alcool

* Nous désignerons par la suite ce produit du nom de méthylfluorone.

Bibliographie p. 301.

éthylique et 100 ml d'acide sulfurique à 15 %. On chauffe le mélange jusqu'à dissolution complète et on laisse refroidir entre 30 et 40° C. On ajoute alors 10 ml de paraldéhyde. La solution, d'incolore qu'elle était, passe petit à petit au rouge foncé. Après huit jours on essore le sulfate de méthylfluorone qui s'était séparé par cristallisation et on le lave à l'alcool jusqu'à ce que le liquide de lavage soit d'un jaune pur. On déverse alors le sulfate dans 200 ml d'eau et on obtient, par hydrolyse, la méthylfluorone sous forme d'une poudre rouge-orange. Rendement: 0.5 g.

Comme la méthylfluorone ne présente pas de point de fusion, nous en avons acétylé une petite quantité comme l'indiquent C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM[5]. Nous avons trouvé comme point de fusion du dérivé acétylé 222.5 à 224° C, une valeur correspondant à celle indiquée par les auteurs précités.

Désireux d'améliorer le rendement, nous avons tenté de précipiter une nouvelle quantité de méthylfluorone par addition d'eau aux eaux-mères. On précipite en effet ainsi une combinaison rouge-brune, qui est toutefoi strès soluble dans l'alcool. Comme ce composé ne présente pas de point de fusion, mais charbonne au voisinage de 300° C, tout comme le fait la méthylfluorone, nous en avons préparé le dérivé acétylé à l'aide d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Après recristallisation dans l'acide acétique dilué, le point de fusion était de 153 à 156° C. Il s'agit donc d'un autre produit et, comme celui-ci ne présente aucun intérêt comme réactif de l'antimoine, nous ne nous en occuperons pas davantage à cet endroit.

Nous devons signaler toutefois que la méthylfluorone, préparée par nous, avait une solubilité, à 20° C, dans l'alcool éthylique, de 0.095 %, contrairement aux données de P. WENGER, R. DUCKERT et CL. BLANCPAIN[1,2,3]. Cette solution saturée, fraîchement préparée, a une couleur jaune pure et présente une fluorescence verte intense. Après 24 heures cette solution est déjà colorée en brun-orange, ce qui est dû à une décomposition, comme le prouve d'ailleurs la diminution de sensibilité de la réaction de l'antimoine pour des solutions anciennes de méthylfluorone.

Nous sommes amenés à conclure que la solubilité élevée du produit décrit par les derniers auteurs doit se rapporter à un mélange de méthylfluorone et de l'autre dérivé de condensation, plus soluble, isolé par nous. En lavant à l'alcool le sulfate de méthylfluorone et la méthylfluorone elle-même, comme nous l'avons fait dans notre mode de préparation, il est aisé d'éliminer ce produit de condensation, puisqu'il est aisément soluble dans l'alcool.

3. NETTETÉ ET SENSIBILITÉ DE LA RÉACTION A L'AIDE D'UNE SOLUTION SATURÉE DE MÉTHYLFLUORONE DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Nous avons préparé une solution saturée de méthylfluorone par chauffage avec de l'alcool éthylique et refroidissement à la température ordinaire; l'excès de méthylfluorone était éliminé ensuite par filtration. Nous employons toujours des solutions fraîches.

Bibliographie p. 301.

La solution du sel d'antimoine provenait de la dissolution de 1.98 g de $SbCl_3$ en présence de 2.5 g d'acide tartrique dans une petite quantité d'eau. Après dissolution complète de $SbCl_3$ on neutralise jusqu'à p_H 4 (virage du méthylorange) à l'aide de NaOH et on porte ensuite à 100 ml. On obtient de cette manière une solution stable de Sb^{+3} à 1 % et renfermant un minimum de tartrate.

a. *Sur plaque à godets.* Une goutte de la solution de Sb^{+3} est portée sur plaque à godets et on y porte ensuite une goutte de réactif en solution éthylque (on ne fera pas l'inverse, car l'alcool s'évaporerait rapidement avec précipitation de méthylfluorone sur les bords). Il se forme un précipité rouge. Toutefois les essais à blanc à l'aide d'un tampon tartrique de p_H 4 ou même à l'aide d'eau distillée donnent également un précipité de méthylfluorone, de couleur orangée. Aux faibles concentrations en Sb, un essai à blanc s'impose. Dans ces conditions la limite de dilution est de $D = 10^{-4}$ (1 : 10^4).

b. *En micro-éprouvette*: Analogie avec le cas précédent. On porte 10 gouttes de la solution de Sb^{+3} de p_H 4 dans une micro-éprouvette et on y ajoute 2 gouttes de la solution éthylique saturée. Il se produit une coloration rouge. Toutefois un tampon tartrique de p_H 4 provoque également une coloration rosée intense correspondant à celle d'une solution de Sb^{+3} de 10^{-5}. Ici encore la perceptibilité est médiocre aux faibles concentrations.

c. *Sur le papier filtre*: Cette technique évite les confusions des deux premières, où un précipité de méthylfluorone amène de l'ambiguité.

On porte une goutte du réactif, en solution fraîche, sur du papier filtre SS n° 598 g et on laisse sécher. On évitera ici l'emploi d'un courant d'air chaud qui provoque la formation d'une tache brun orangé, au lieu d'un produit d'évaporation jaune que l'on obtient à basse température à l'aide du réactif frais.

De vieilles solutions alcooliques du réactif donnent des taches jaunes au centre, entourées d'un rebord orangé-brun, ou même une tache entièrement brune. Cela prouve encore que ces solutions ne se conservent pas et doivent être évitées.

Nous tenons à signaler que la méthylfluorone, à l'état solide, telle que nous l'avons préparée, est parfaitement stable.

La papier-réactif, préparé comme nous venons de l'indiquer, donne des taches du rouge au jaune orangé pour les faibles concentrations de 10^{-6} de Sb^{+3}. Toutefois un tampon tartrique de p_H 4 provoque également, même en l'absence de Sb, un virage du jaune à l'orange, et ce pour des concentrations d'acide tartrique allant jusqu'à 10^{-5}.

Afin d'éviter ce virage, pouvant aussi prêter à confusion aux faibles teneurs en Sb, nous avons traité le papier-réactif à l'aide d'un tampon tartrique à 1 % de tartrate de Na et de p_H 4. Après dessication on obtient une tache jaune orangé. On y dépose alors une goutte de la solution de Sb^{+3}. La limite de dilution atteint ainsi $D = 10^{-5}$ (1 : 10^5).

La technique sur papier-réactif à l'aide d'une goutte de solution saturée de méthylfluorone dans l'alcool éthylique (solution fraîche) et d'une goutte d'acide

Bibliographie p. 301.

tartrique (à 1 %) porté au p_H 4 par neutralisation à NaOH, nous a paru ramener l'ambiguité au minimum et a été utilisée dans les essais ultérieurs.

4. SPÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION

Nous avons déposé sur le papier-réactif préparé comme nous venons de l'indiquer, des gouttes de solutions-test, préparées suivant A. A. NOYES[6] et A. A. NOYES et W. C. BRAY[7*]. Nous avons mélangé 5 gouttes de ces solutions à 5 gouttes de tampon tartrique de p_H 4. Le cas échéant nous avons neutralisé à NaOH jusqu'au p_H 4 pour rester dans les conditions de WENGER, DUCKERT et BLANCPAIN[1, 2, 3]. Une goutte de ces mélanges fut déposée sur le papier-réactif. S'il s'était formé un précipité en passant au p_H 4, une goutte de la suspension obtenue eut été déposée sur le papier-réactif.

La Table I (colonne 1) donne un aperçu des résultats obtenus suivant cette technique. Un grand nombre d'ions gênent à savoir: Hg^{+2}, Cu^{+2}, Bi^{+3}, As^{+3}, As^{+5}, Sn^{+2}, Ru^{+3}, Ir^{+3}, SeO_4^{-2}, TeO_4^{-2}, Mo^{+6}, W^{+6}, V^{+5}, Nb^{+5}, Ta^{+5}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, CrO_4^{-2}, UO_2^{+2}, Ti^{+3}, Ti^{+4}, Ga^{+3}, In^{+3}, Mn^{+2}, Mn^{+7}.

Si, au contraire, on opère non pas à p_H 4, mais en présence de HCl 1,*N* on constate que les colorations, dues à ces divers ions, disparaissent. En effet en traitant le papier-réactif, après l'addition des ions étrangers, par 2 à 3 gouttes de HCl 1*N*, on voit qu'il ne reste plus que quelques ions perturbateurs: Ge^{+4} provoquant une couleur orange, Sn^{+4} une couleur à peine orange, W^{+6} une couleur brunâtre et Mo^{+6} produisant une coloration rose ainsi que Sb^{+3} (voir Table I, colonne 2).

Ce traitement à l'acide chlorhydrique 1 *N* a de plus l'avantage de ramener la couleur de la tache du papier-réactif du jaune-orange au jaune pur, ce qui rend le virage au rouge par Sb^{+3} beaucoup plus net et évite même le traitement préalable à la solution de tartrate (à 1 %) de p_H 4.

Puisque le dérivé méthylfluorone-antimoine reste coloré en rouge en milieu chlorhydrique 1 *N*, il sera également inutile de neutraliser au préalable, à p_H 4, la solution à analyser; il suffira que cette dernière n'ait pas une teneur en HCl supérieure à 1 *N*. Dans ces conditions d'ailleurs les chlorures d'Ag, de Hg_2^{+2} et de Pb seront précipités, ainsi que les oxydes insolubles de W et de Nb. Les vanadates donnent une coloration jaune, mais celle-ci ne gêne pas, car celle-ci est éluée par le traitement à HCl 1 *N*.

Nous conclurons de ce qui précède qu'il n'est pas nécessaire, comme l'indiquent WENGER, DUCKERT et BLANCPAIN[1, 2, 3] d'opérer sur des solutions tartriques de p_H 4 pour identifier l'antimoine. Il suffit de déposer une goutte de solution alcoolique fraîche de méthylfluorone sur le papier filtre, de laisser évaporer à froid, d'y déposer une goutte de la solution à analyser, moins acide que 1 *N* en HCl et

* Le Table I indique les combinaisons employées et les écarts éventuels de composition.

Bibliographie p. 301.

TABLE I

RÉACTIONS DE DIVERS IONS AVEC LA MÉTHYLFLUORONE

No.	Ion	Composé	1	2	3
1	Ag	$AgNO_3$	jaune orange	jaune	—
2	Hg^{+1}	$Hg_2(NO_3)_2$	jaune orange	jaune	—
	Hg^{+2}	$Hg(NO_3)_2$	*légèr. rose*	jaune	jaune
3	Cu	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	*rose*	jaune	jaune
4	Pb	$Pb(NO_3)_2$	jaune orange	jaune	—
5	Bi	$BiONO_3 \cdot H_2O$ (3*N* HNO_3)	*légèr. rose*	jaune	jaune
6	Cd	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
7	As^{+3}	As_2O_3	*légèr. rose*	jaune	jaune
	As^{+5}	$H_4As_2O_7$ (2*N* HCl)	*légèr. rose*	jaune	jaune
8	Sb^{+3}	$SbCl_3$	*rose*	*rose*	*rouge*
	Sb^{+5}	$SbCl_3$ (ox. par $KMnO_4$)	jaune orange	jaune	jaune
9	Sn^{+2}	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	*rose*	jaune*	jaune*
	Sn^{+4}	$Sn(SO_4)_2$ (6*N* HNO_3)	jaune orange	légèr. orange	légèr. orange
10	Au	$AuCl_3$	jaune orange	jaune	jaune
11	Ru	$RuCl_3$	*rose foncé*	jaune**	jaune**
12	Rh	$RhCl_3 \cdot 4H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
13	Pd	$PdCl_2$	jaune orange	jaune	jaune
14	Os	OsO_4	jaune orange	jaune	jaune
15	Ir	$IrCl_3$	*vert gris*	jaune	jaune
16	Pt	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
17	Se^{+4}	H_2SeO_3	jaune orange	jaune	jaune
	Se^{+6}	Na_2SeO_4	*pourpre*	jaune	jaune
18	Te^{+4}	H_2TeO_3	jaune orange	jaune	jaune
	Te^{+6}	Na_2TeO_4	*pourpre*	jaune	jaune
19	Ge	GeO_2 (2*N* KOH)	jaune orange	*orange*	*orange*
20	Mo	$(NH_4)_2Mo_2O_{24} \cdot 4H_2O$	*légèr. rose*	*rose*	jaune
21	W	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	*légèr. rose*	*légèr. brun*	—
22	V	NH_4VO_3	*rose*	jaune**	jaune**
23	Nb	Nb_2O_5 (2*N* KOH)	*légèr. rose*	jaune	—
24	Ta	Ta_2F_5 †	*légèr. rose*	jaune	jaune
25	Al	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
26	Fe^{+2}	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	*violet*	jaune	jaune
	Fe^{+3}	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	*violet*	jaune	jaune
27	Cr^{+3}	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	légèr. vert	jaune	jaune
	Cr^{+6}	K_2CrO_4	*orange*	jaune	légèr. orange
28	U	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	*rose*	jaune	jaune
31	Nd	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
32	La	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
33	Ce^{+3}	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
	Ce^{+4}	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
36	Ti^{+3}	$TiCl_3$	*pourpre*	jaune**	jaune**
	Ti^{+4}	$TiCl_4$	*rose*	jaune	jaune**
37	Zr	$Zr(NO_3)_4$	jaune orange	jaune	jaune
39	Th	$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
40	Be	BeO	jaune orange	jaune	jaune
41	Tl	$TlNO_3$	jaune orange	jaune	jaune
43	Ga	Ga } dissoudre dans l'eau régale, et ajouter de l'eau	*légèr. rose*	jaune	jaune
44	In	In	*légèr. rose*	jaune	jaune

Bibliographie p. 301.

No.	Ion	Composé	1	2	3
45	Zn	$Zn(NO_3)_2$	jaune orange	jaune	jaune
46	Mn^{+2}	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	*légèr. rose*	jaune	jaune
	Mn^{+7}	$KMnO_4$	*violet*	jaune**	incolore
48	Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
49	Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
51	Ba	$Ba(NO_3)_2$	jaune orange	jaune	jaune
52	Sr	$Sr(NO_3)_2$	jaune orange	jaune	jaune
53	Ca	$CaCO_3$ (plus HNO_3)	jaune orange	jaune	jaune
54	Mg	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	jaune orange	jaune	jaune
55	Li	$LiCl$	jaune orange	jaune	jaune
56	Na	$NaCl$	jaune orange	jaune	jaune
57	K	KNO_3	jaune orange	jaune	jaune
58	Rb	$RbCl$	jaune orange	jaune	jaune
59	Cs	$CsCl$	jaune orange	jaune	jaune
60	NH_4	NH_4Cl	jaune orange	jaune	jaune

Les numéros sont ceux du *Deuxième Rapport* (8).
* Devient orange, après quelques temps.
** Par élution lente et progressive.
† En milieu de HF.

d'achever le traitement par l'action de 2 à 3 gouttes de HCl 1 *N*. Dans ces conditions, la réaction de l'antimoine n'est que sélective; les ions Mo^{+6}, Ge^{+4}, Sn^{+4} gênent encore, parce qu'ils provoquent également des colorations.

5. NETTETÉ ET SENSIBILITÉ DE LA RÉACTION A L'AIDE D'UNE SOLUTION CHLORHYDRIQUE DE MÉTHYLFLUORONE DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

On peut augmenter la solubilité de la méthylfluorone dans l'alcool par addition d'acide chlorhydrique et rendre ainsi la réaction de l'antimoine plus sensible et plus nette.

On ajoute 0.017 g de méthylfluorone à un mélange de 5 ml d'acide chlorhydrique 2 *N* et de 5 ml d'alcool éthylique à 94 %. On chauffe très légèrement jusqu'à dissolution. C'est à l'aide de cette solution chaude que l'on prépare le papier-réactif en y déposant des gouttes qui laissent des taches jaunes après évaporation de l'alcool.

La sensibilité de ce papier-réactif est notablement plus élevée. On obtient encore un virage net au rose pour une limite de dilution de la solution d'antimoine de $10^{-5.7}$ ($1 : 5 \cdot 10^5$). De plus, le papier-réactif ainsi préparé se conserve plusieurs mois.

6. SPÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION A L'AIDE DE CE PAPIER-RÉACTIF

Les solutions examinées étaient 1 *N* en HCl. Portées sur la tache jaune du papier-réactif préparé ainsi que nous venons de l'indiquer et submergées ensuite par 2 à 3

Bibliographie p. 301.

gouttes de HCl 1 *N*, seuls Sb et Mo produisent une coloration rouge, Ge une coloration orangée Cr^{+6} et Sn^{+4} une très légère couleur orange qui n'affecte pas la réaction. En fait, c'est le molybdène qui gêne le plus la réaction de l'antimoine.

Nous avons fait maints essais en vue de former des complexes avec ces ions pour rendre la réaction de l'antimoine spécifique; le meilleur résultat a été obtenu par un traitement de la tache à l'aide de H_2O_2 + HCl, ce qui a pour effet de faire disparaître la coloration rouge du Mo, tout en maintenant celle de Sb. Dans ces conditions aucun des autres ions que nous avons étudiés ne perturbe la réaction, que nous considérons ainsi comme spécifique de l'antimoine. La sensibilité est fort peu affectée par ce traitement à H_2O_2 + HCl; la limite de dilution passe à $D = 10^{-5.4}$ ($1 : 2.5 \cdot 10^5$).

Nous renvoyons au tableau I (colonne 2) pour les colorations produites après traitement par H_2O_2 + HCl.

7. LA RÉACTION DE L'ANTIMOINE ÉTUDIÉE EN PRÉSENCE D'UN CERTAIN NOMBRE D'IONS

Nous avons envisagé de plus près l'action de quelques ions voisins de Sb.

a. Ag, Hg^{+2}, Pb sont éliminés à l'état de chlorures; W et Nb à l'état d'oxydes insolubles dans HCl 1 *N*.

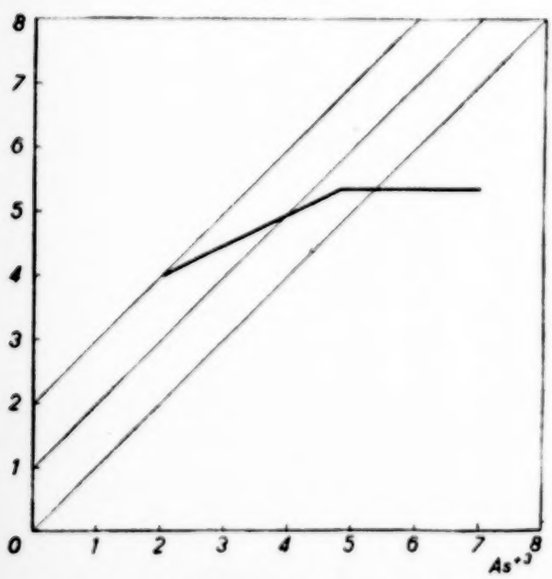


Fig. 1. Diagramme de sensibilité en présence de As^{+3}

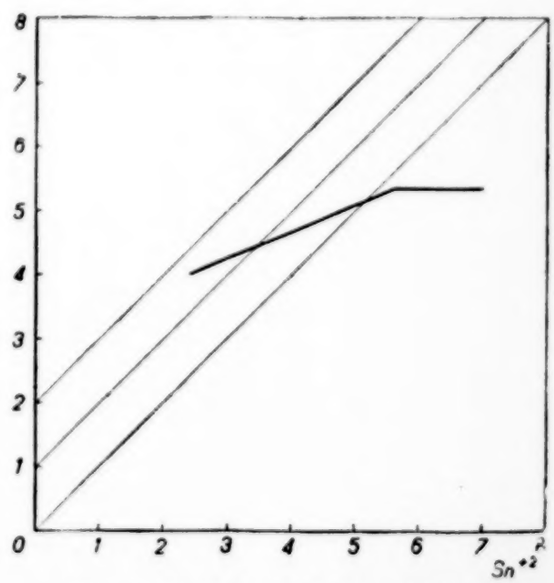


Fig. 2. Diagramme de sensibilité en présence de Sn^{+2}

b. Les ions du groupe des sulfures solubles dans les sulfures alcalins, pouvant accompagner Sb, ont été soumis à l'examen suivant:

L'or et l'osmium oxydent Sb^{+3} en Sb^{+5} et gênent de ce chef; il y aura lieu de les éliminer ou de ramener Sb à l'état trivalent par réduction.

Bibliographie p. 301.

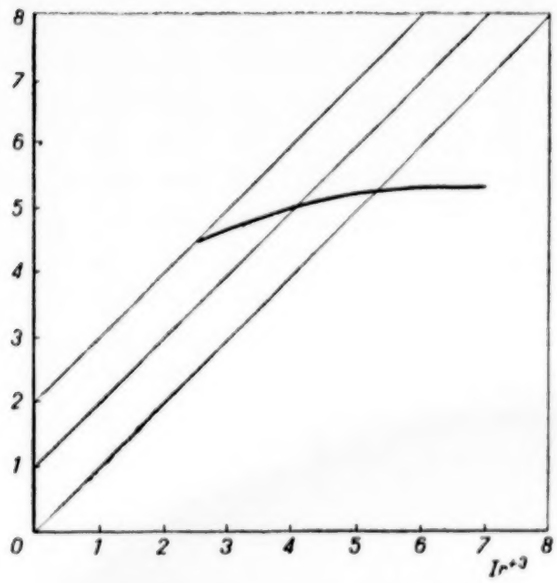


Fig. 3. Diagramme de sensibilité en présence de Ir^{+3}

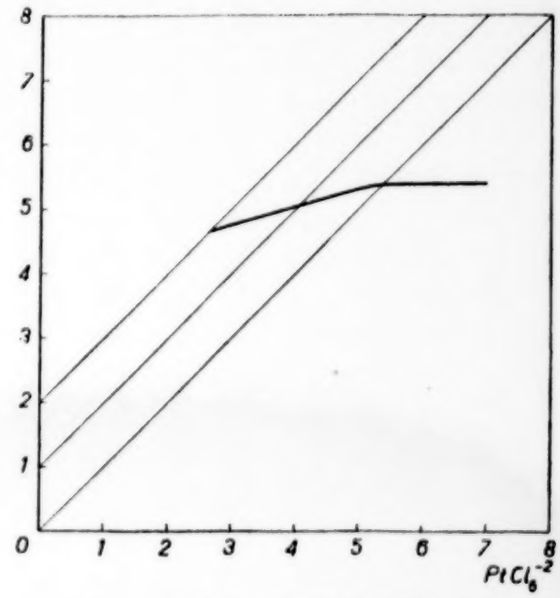


Fig. 4. Diagramme de sensibilité en présence de $PtCl_6^{-2}$

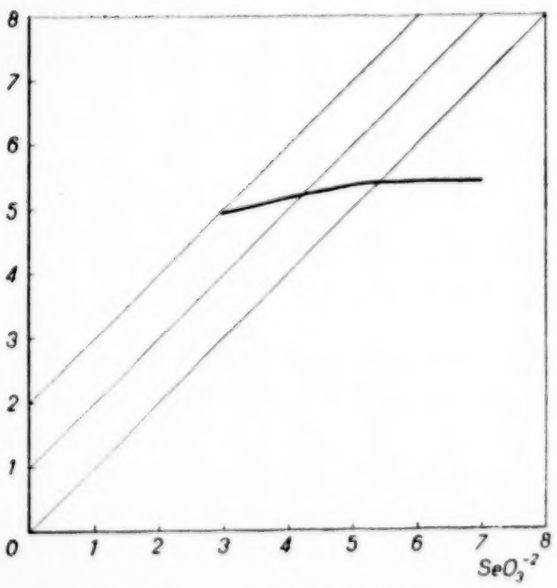


Fig. 5. Diagramme de sensibilité en présence de SeO_3^{-2}

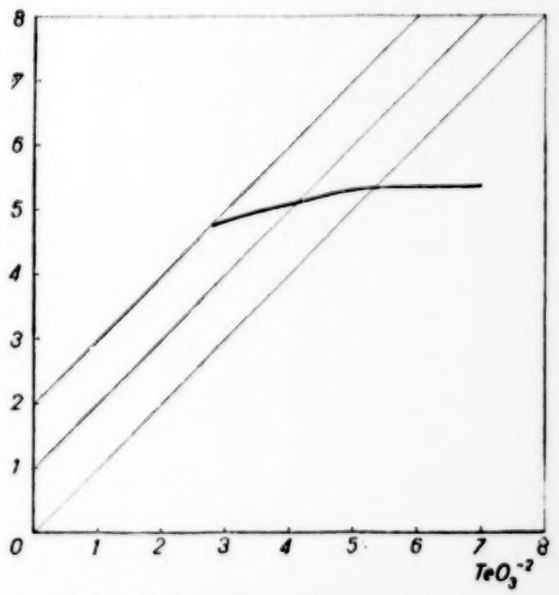


Fig. 6. Diagramme de sensibilité en présence de TeO_3^{-2}

Le molybdène diminue la sensibilité de la réaction de Sb. Pour Mo/Sb = 3/1 la limite de dilution $D = 10^{-4,7}$ ($1 : 5 \cdot 10^4$).

On évitera des concentrations de Mo (VI) supérieures à ce rapport-limite.

Le germanium gêne la réaction pour des rapports supérieurs à 3/1 (cf. Diagramme de sensibilité Fig. 7).

Les ions des éléments As (As^{+3}), Sn, Ir, Pt, Se et Te ont peu d'influence sur la réaction de Sb^{+3}, comme il résulte des diagrammes de sensibilité et du tableau

Bibliographie p. 301.

ci-dessous où leur action a été étudiée dans les rapports de 10, 20, 50 et 100 pour 1 Sb.

TABLE II

Elément	Rapports en poids vis-à-vis de l'antimoine			
	10	20	50	100
As^{+3}	$1 : 6 \cdot 10^4$	$1 : 5 \cdot 10^4$	$1 : 3 \cdot 10^4$	$1 : 10^4$
Sn^{+2}	$1 : 3 \cdot 10^4$	$1 : 2{,}5 \cdot 10^4$	$1 : 10^4$	—
Ir^{+3}	$1 : 10^5$	$1 : 6 \cdot 10^4$	$1 : 5 \cdot 10^4$	$1 : 3 \cdot 10^4$
$[PtCl_6]^{-2}$	$1 : 1{,}5 \cdot 10^5$	$1 : 6 \cdot 10^4$	$1 : 6 \cdot 10^4$	$1 : 10^4$
SeO_3^{-2}	$1 : 2 \cdot 10^5$	$1 : 1{,}5 \cdot 10^5$	$1 : 10^5$	$1 : 8 \cdot 10^4$
TeO_3^{-2}	$1 : 10^5$	$1 : 10^5$	$1 : 8 \cdot 10^4$	$1 : 5 \cdot 10^4$

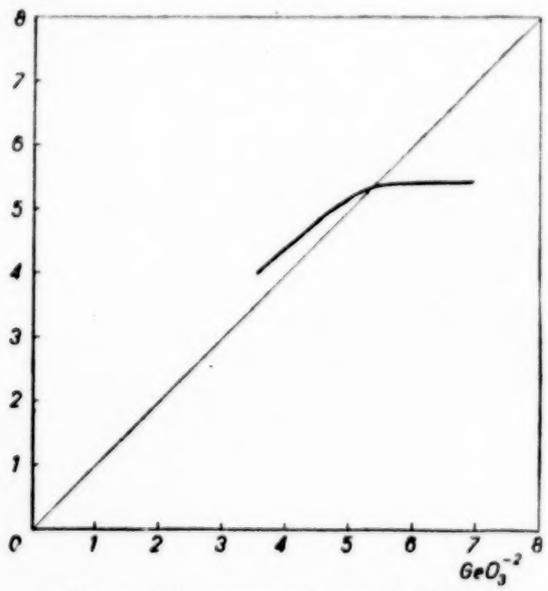


Fig. 7. Diagramme de sensibilité en présence de GeO_3^{-2}

Les diagrammes de sensibilité correspondants, représentés graphiquement d'après J. GILLIS[9], font l'objet des figures de 1 à 6.

8. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE LA RÉACTION

La réaction de la méthylfluorone et de Sb^{+3} peut être décrite comme suit:

1. *Technique*: Sur le papier filtre.

On prépare le papier-réactif en déposant sur du papier à filtrer (S & S n° 589 g) une goutte de la solution chlorhydrique fraîche de méthylfluorone dans l'alcool éthylique et en laissant s'évaporer l'alcool à la température ordinaire. Sur la tache jaune ainsi obtenue, on dépose une goutte de la solution chlorhydrique approxi-

Bibliographie p. 301.

mativement 1 *N* en HCl où on recherche l'antimoine et on traite ensuite par un mélange de H_2O_2 + HCl. En présence de Sb^{+3} il se forme une tache rouge.

2. *Sensibilité et spécificité*: $D = 10^{-5.4}$ ($1 : 2.5 \cdot 10^5$).

La réaction est spécifique de l'antimoine trivalent. On évitera la présence de Mo (VI) et de Ge (IV) dans des rapports en poids supérieurs à 3 pour 1 d'antimoine. Sn^{+4} produit une très légère coloration orangée qui n'empêche pas d'apprécier la coloration rouge de Sb; toutefois la sensibilité est légèrement réduite en sa présence.

Les ions oxydants Au, Os, Ce, V, Cr et Mn capables de transformer Sb^{+3} en Sb^{+5}, gênent la réaction.

3. *Réactifs*:

a. *Solution* fraîche à 0.17 % de méthylfluorone dans des volumes égaux de HCl 2 *N* et d'alcool éthylique à 94 %. Dissoudre à chaud (60 à 70° C.).

b. *Papier-réactifs* (S et S n° 589 g) porteur d'une goutte de la solution précédente évaporée à la température ordinaire, donnant tache jaune clair.

c. *Mélange* H_2O_2 + HCl: 6 % H_2O_2 dans HCl 1 *N* (mélange instable).

RÉSUMÉ

La pureté de la méthylfluorone fut contrôlée par la mesure du point de fusion de son dérivé acétylé.

La méthylfluorone est stable à l'état solide, mais non en solution dans l'alcool éthylique. La solubilité de la méthylfluorone pure que nous avons préparée est de 0.095 % dans l'alcool éthylique, soit la cinquième partie seulement de la solubilité du produit utilisé par P. WENGER, R. DUCKERT et CL. BLANCPAIN.

Nous donnons la préférence à la technique sur papier filtre, plutôt qu'à celle sur plaque à godets ou en micro-éprouvette. Nous avons été amenés à rejeter l'emploi de solutions tartriques de p_H 4, préconisées par les auteurs susmentionnés, et à leur préférer des solutions 1 *N* en HCl.

En employant du papier filtre imprégné d'une goutte de solution alcoolique saturée de méthylfluorone, l'antimoine et le molybdène provoquent un virage du jaune au rouge, le germanium et l'étain un léger virage du jaune à l'orange.

Si l'on imprègne le papier filtre d'une goutte de solution acide (HCl 1 *N*) et alcoolique de méthylfluorone, la netteté de la réaction de l'antimoine et du molybdène, augmente notablement, tandis que la coloration due au germanium et à l'étain ne gêne plus.

En traitant la tache par quelques gouttes de H_2O_2 + HCl, on fait disparaître la coloration due au molybdène et la réaction de l'antimoine, de sélective qu'elle était, devient spécifique par rapport à cet élément.

On évitera la présence de substances oxydantes qui transforment Sb^{+3} en Sb^{+5}; parmi elles nous signalons: Au^{+3}, Os^{+8}, V^{+5}, Cr^{+6} et Mn^{+7}. On pourra les rendre inoffensives par réduction préalable.

Quelques diagrammes de sensibilité ont été établis pour connaître l'influence de certains ions étrangers. L'influence de As, Sn, Ir, Pt, Se et Te sur la sensibilité de la réaction de l'antimoine est plutôt minime; pour Ge et Mo cette influence est plus marquée. Pour ces deux derniers ions on ne dépassera pas un rapport-limite Ge/Sb ou Mo/Sb de 3 à 1.

Sur papier filtre et dans les conditions opératoires que nous indiquons, la réaction de la méthylfluorone et de Sb^{+3} peut être considérée comme spécifique, en l'absence de substances oxydantes. La limite de dilution est de $D = 10^{-5.4}$.

Bibliographie p. 301.

SUMMARY

The purity of the methyl fluorone was controlled by the melting point of its acetyl derivative.

Methyl fluorone is stable in the solid state, but not in ethyl alcohol solution. The solubility of the pure methyl fluorone which we prepared is 0.095 % in ethyl alcohol, only a fifth of the solubility of the product used by P. WENGER, R. DUCKERT and CL. BLANCPAIN.

We prefer the filter paper technique to that of a spotting plate or micro test tube. We were led to reject the use of tartaric solutions pH 4, recommended by the abovementioned authors, and prefer solutions in 1 *N* HCl.

In employing the filter paper impregnated with a drop of the saturated alcoholic solution of methyl fluorone, antimony and molybdenum produce a colour change from yellow to red, germanium and tin a slight change from yellow to orange.

If the filter paper is impregnated with a drop of acid solution (1 *N* HCl) of methyl fluorone in alcohol, the sharpness of the reaction of antimony and molybdenum is appreciably increased, whilst the colouration due to germanium and tin do not interfere.

By treating the spot with a few drops of H_2O_2 + HCl, the colouration due to molybdenum disappears and the reaction for antimony, which was *selective*, now becomes *specific* for this element.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reinheit des Methylfluorons wurde durch die Schmelzpunktsbestimmung seines Azetylderivats geprüft.

Methylfluoron ist in festem Zustand stabil, aber nicht in aethylalkoholischer Lösung. Die Löslichkeit des von uns bereiteten reinen Methylfluorons in Aethylalkohol beträgt 0.095 %, also nur ein Fünftel der Löslichkeit des von P. WENGER, R. DUCKERT und CL. BLANCPAIN benutzten Produkts.

Wir ziehen die Methode mit Filtrierpapier vor und benutzen sie lieber als die auf der Tüpfelplatte oder im Mikroreagenzglas. Wir sind zur Überzeugung gekommen, die von obenerwähnten Verfassern empfohlene Anwendungen von Tartratlösungen von pH 4 abzulehnen, und ihnen Salzsäurelösungen von 1 *N* vorzuziehen.

Bei Benutzung von Filtrierpapier, das mit einem Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Methylfluoron benetzt wurde, geben Antimon und Molybdän eine Färbung von gelb nach rot, Germanium und Zinn eine leichte Färbung von gelb nach orange.

Wenn man das Filtrierpapier mit einem Tropfen saurer (HCl 1 *N*) alkoholischer Lösung von Methylfluoron benetzt, wird die Schärfe der Reaktion von Antimon und Molybdän merkbar stärker, während die Färbung von Germanium und Zinn nicht stört.

Behandelt man den Fleck mit einigen Tropfen H_2O_2 + HCl, dann verschwindet die Färbung durch Molybdän und die Antimonreaktion wird von selektiv spezifisch für dieses Element.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. DUCKERT, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 362.

[2] P. WENGER ET R. DUCKERT, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 437.

[3] P. WENGER, R. DUCKERT ET CL. BLANCPAIN, *Mikrochimica Acta*, 3 (1938) 13.

[4] C. LIEBERMANN ET S. LINDENBAUM, *Ber.*, 37 (1904) 2731.

[5] C. LIEBERMANN ET S. LINDENBAUM, *Ber.*, 37 (1904) 1177.

[6] A. A. NOYES, *A System of Qualitative Chemical Analysis*, The MacMillan Co., New York (1926).

[7] A. A. NOYES ET W. C. BRAY, *Qualitative Analysis for the Rare Elements*, The MacMillan Co., New York (1927).

[8] P. E. WENGER (rapporteur), C. J. VAN NIEUWENBURG ET J. GILLIS, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale* (2ème Rapport), Wepf & Cie, Bâle (1945).

[9] J. GILLIS, *Bull. Soc. Chim.*, Mars-Avril 1946, pages 177–187.

Reçu le 21 avril 1947

UN RÉACTIF SPÉCIFIQUE DU GERMANIUM: LA PHÉNYLFLUORONE

par

J. GILLIS, J. HOSTE ET A. CLAEYS

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Gand (Belgique)

L'étude comparative de quelques dérivés de la fluorone a montré que la phénylfluorone est un excellent réactif du germanium.

De plus, la réaction peut être rendue spécifique du germanium en opérant de la manière suivante: Une goutte d'une solution alcoolique et acide de phénylfluorone est déposée sur papier filtre, puis une goutte de la solution à analyser ayant une acidité comprise entre 3 *N* et 6 *N* en HCl; enfin on traite par quelques gouttes de HNO_3 6 *N*. Seul, parmi tous les ions essayés, le Ge (IV) produit ainsi une coloration rose intense. Les essais à blanc et les autres ions donnent, dans ces conditions, une tache jaune.

1. INTRODUCTION

Nous avons observé et décrit, dans une communication antérieure[1], que la méthylfluorone peut être employée comme réactif spécifique de Sb (III). En milieu d'acide chlorhydrique 1 *N*, sans traitement subséquent par H_2O_2 + HCl, ce réactif produit une coloration rouge uniquement avec Sb^{+3} et avec Mo^{+6}, tandis que Ge^{+4} provoque une couleur orange. Cette dernière coloration se maintient en milieu d'acide chlorhydrique 6 *N*, tandis que disparaissent les colorations dues à Sb^{+3} et Mo^{+6}. Cette constatation a servi de base pour l'étude de la réaction du germanium.

2. LA MÉTHYLFLUORONE COMME RÉACTIF DU GE (IV)

La solution de Ge^{+4} employée provenait de la dissolution de GeO_2 dans KOH 2 *N*; elle renfermait 0.1 % de Ge.

a. *Technique sur papier filtre.*

On dépose une goutte de solution fraîche et chaude de méthylfluorone (renfermant 0.17 % de celle-ci dans un mélange à volumes égaux de HCl 2 *N* et d'alcool éthylique à 94 %) sur du papier filtre (S et S n° 589 g); l'alcool s'évapore et il reste une tache jaune dont la couleur se maintient pendant des mois.

Sur ce papier-réactif on dépose une goutte de la solution de Ge^{+4}, neutralisée au

Bibliographie p. 308.

moment même à l'aide de HCl concentré, de manière à réaliser une acidité comprise entre la neutralité et une solution 6 *N* en HCl. Il faut éviter notamment d'employer ici des solutions alcalines de Ge(IV), car la méthylfluorone prend une coloration rouge-fuchsia en milieu basique.

Finalement on traite de tache par quelques gouttes de HCl 6 *N*.

En présence de germanium on obtient ainsi une couleur orange persistante, pour des concentrations en Ge supérieures à 10^{-4}.

Cette réaction, satisfaisante aux fortes concentrations, manque toutefois de netteté pour les solutions diluées.

b. *Technique sur plaque à godets*

On prélève successivenent une goutte de la solution de Ge(IV), une goutte de HCl 6 *N* et une goutte de réactif (solution alcoolique saturée de méthylfluorone). Il se produit un précipité orange en présence de Ge. Toutefois les oxydes WO_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5 donnent des laques de couleur analogue et doivent être éliminés au préalable par précipitation en milieu chlorhydrique.

La technique sur plaque à godets est plus nette que celle sur papier-réactif; sa sensibilité n'est pas supérieure toutefois. La limite de dilution est de $D = 10^{-4}$, comme dans le cas précédent.

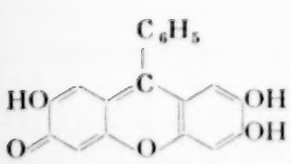
3. LA PHÉNYLFLUORONE COMME RÉACTIF DU Ge^{+4}

Nous avons préparé d'autres dérivés de la fluorone en vue d'étudier leurs propriétés comme réactifs analytiques.

C'est ainsi que nous avons préparé la phénylfluorone (9-phényl-2, 3, 7-trioxy-6-fluorone) et l'*o*-oxy-phénylfluorone (9-phényl-2, 2', 3, 7-tétraoxy-6-fluorone) qui ont déjà été décrits par C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM[2, 3].

L'étude comparative de ces trois fluorones nous a montré que la phénylfluorone est tout particulièrement indiquée, comme réactif du Ge^{+4}. Nous décrirons dans un autre article les propriétés analytiques de l'*o*-oxy-phénylfluorone.

4. PRÉPARATION DE LA PHÉNYLFLUORONE:



La phénylfluorone a été préparée d'une manière analogue à celle de la méthylfluorone, d'après la méthode utilisée en premier lieu par C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM[2, 3], mais en partant de la triacétyl-oxyhydroquinone au lieu de faire usage du polyphénol correspondant, à l'état libre. En opérant de cette manière on évite la décomposition à l'air de l'oxyhydroquinone libre, ainsi que P. WENGER, R. DUCKERT et CL. BLANCPAIN[4] le signalent, très judicieusement, pour la préparation de la méthylfluorone.

Nous laissons suivre ici le procédé opératoire:

5 g de triacétyl-oxy-hydroquinone sont dissous, au bain-marie, dans un mélange

Bibliographie p. 308.

de 30 ml d'eau, de 30 ml d'alcool éthylique à 94 % et de 4 ml d'acide sulfurique concentré. Dès que tout est dissous, on ajoute 5 g de benzaldéhyde et on laisse reposer pendant huit jours à la température ordinaire, ce qui conduit à une précipitation abondante du sulfate de la phénylfluorone. Ce composé, de couleur jaune, est essoré à la trompe et déversé dans de l'eau où il se décompose, par hydrolyse, avec mise en liberté de la phénylfluorone libre. Cette combinaison est colorée en rouge. On l'essore et on la lave deux fois à l'aide d'une petite quantité d'alcool, dans lequel elle n'est pas fort soluble. On la débarrasse ainsi de la benzaldéhyde qui n'aurait pas réagi.

Rendement: 1 g.

La combinaison isolée de cette manière est suffisamment pure pour pouvoir être utilisée comme réactif, sans devoir subir une recristallisation prélable.

5. RÉACTION DE LA PHÉNYLFLUORONE ET DE Ge^{+4}; TECHNIQUE SUR PAPIER FILTRE

Le virage du jaune au rouge de la phénylfluorone, dû à la présence du Ge, étant très net sur un papier filtre impregné de réactif, c'est à cette technique que nous donnons la préférence.

On prépare une solution à 0.05 % de phénylfluorone dans l'alcool éthylique, acidifié par quelques goutte de HCl 6 *N*. Cette solution de couleur orange, n'est pas saturée en phénylfluorone. Une trop forte concentration de la solution donnerait lieu en effet à la formation d'une tache à partie centrale colorée en rouge, lorsqu'on en dépose une goutte sur papier filtre (S et S n° 589 g). A la concentration de 0.05 %, une goutte de la solution forme une tache *jaune* sur le papier, qui, après évaporation de l'alcool, peut servir de réactif du germanium.

Nous devons remarquer toutefois que la solution acide alcoolique de phénylfluorone se conserve bien, tandis que la tache sur papier ne reste pas jaune clair, mais brunit après quelques heures. On produira donc la tache jaune au moment de l'emploi.

Si on y dépose une goutte de solution renfermant du Ge(IV) on observe un virage très net vers le rose, ne disparaissant pas par 2 ou trois gouttes de HCl 6 *N*.

Nous donnons toutefois la préférence à HNO_3 6 *N* plutôt qu'à HCl 6 *N* pour ce dernier traitement, parce que l'acide nitrique fait disparaître la coloration rouge due à la présence de Mo^{+6}. C'est dans ces conditions en effet que la réaction devient spécifique du Ge.

Nous nous en sommes rendus compte de la manière suivante: Des solutions-test, préparées suivant A. A. NOYES et W. C. BRAY[6] et renfermant 10 mg du *métal* correspondant au ml, furent employées et déposées à l'état de gouttes sur le papier-réactif fraîchement obtenu. Là où les solutions sont neutres, on observe, de même qu'à l'aide d'eau distillée, des virages allant du rose à l'orange ou quelquefois même au pourpre foncé.

Du moment que les solutions sont acides (p. ex. 1 *N* en HCl) on constate (voir la

Bibliographie p. 308.

table, colonne 2) que le nombre des ions amenant un virage est considérablement réduit.

Par suite du traitement subséquent à HNO_3 6 N, seul le Ge donne lieu à une coloration rose persistante ou non éluable (voir la colonne 3 du tableau). Cette dernière coloration s'accentue notablement par le temps.

La limite de dilution de la réaction du Ge(IV) est de $D = 10^{-5.5}$ ($1 : 3 \cdot 10^5$). Après cinq minutes d'attente il est même possible de reconnaître le Ge à la dilution $D = 10^{-5.7}$ ($1 : 5 \cdot 10^5$).

La réaction est spécifique du Ge, tout au moins en ce qui concerne les ions mentionnés dans la table.

6. INFLUENCE DE CERTAINS IONS ÉTRANGERS

Tous les ions, mentionnés dans la table, ont été étudiés, suivant la technique indiquée, dans des proportions 10 à 1 par rapport au Ge. Seuls les ions oxydants, tels que Ce^{+4}, CrO_4^{-2} et MnO_4^{-1}, empêchent la réaction du Ge, par destruction du réactif.

Comme d'autre part la réaction est comprise entre 1 N et 6 N en HCl, il y a élimination des chlorures peu solubles (p. ex. de Ag, Hg_2^{+2}, Pb, Tl) et des oxydes insolubles en milieu acide (p. ex. SiO_2, WO_3, Nb_2O_4, Ta_2O_4, etc.).

Parmi les ions du groupe des sulfures solubles dans les sulfures alcalins (As, Sb, Sn, Au, Os, Ir, Pt, Se, Te, Mo), il n'y en a aucun qui gêne. Nous les avons examinés en proportion en poids de 10, 20, 50 et 100 par rapport à 1 de Ge. Dans ces conditions la réaction du Ge(IV) ne diminue pas en sensibilité si on se sert de solutions au moins 3 N en HCl.

En faisant usage de solutions moins acides, la sensibilité diminue dans quelques cas (p. ex. Sb et Mo). En éluant par HNO_3 6 N on constate en effet, qu'aux concentrations en Ge de 10^{-4}, la coloration rose due au Ge, a tendance à disparaître également.

Remarque: Puisque de grandes quantités de Sb^{+3} ne gênent pas la réaction du Ge à la phénylfluorone, tandis que la recherche de l'antimoine par la méthylfluorone est fortement influencée par la présence du germanium, il pourra être utile, avant d'identifier l'antimoine par la méthylfluorone, de rechercher la présence de Ge^{+4} par la phénylfluorone, suivant la technique indiquée ci-dessus.

7. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE LA RÉACTION

La réaction de la phénylfluorone et de Ge^{+4} peut être décrite comme suit:

1. *Technique: Sur papier filtre*

On dépose une goutte de solution alcoolique, acidifiée par HCl, de phénylfluorone sur un papier filtre (de préférence S et S 589 g). Sur la tache jaune ainsi

Bibliographie p. 308.

obtenue, après évaporation de l'alcool, on dépose une goutte de la solution à analyser, qui doit être entre 3 *N* et 6 *N* en HCl. On traite enfin par 2 à 3 gouttes de HNO_3 6 *N*. Le Ge^{+4} provoque ainsi la formation d'une tache rose intense, qui s'accentue par le temps. L'essai à blanc fournit une tache jaune.

2. *Sensibilité et spécificité:* $D = 10^{-5.5}$ ($1 : 3 \cdot 10^5$) ou, après cinq minutes d'attente: $D = 10^{-5.7}$ ($1 : 3 \cdot 10^5$).

La réaction est spécifique de Ge^{+4}.

3. *Réactifs:*

a. *Solution* à 0.05 % de phénylfluorone dans l'alcool éthylique à 94°, acidifiée par quelques gouttes de HCl 6 *N*. Cette solution se conserve.

b. *Papier-réactif:* préparé au moment de l'emploi en déposant une goutte de la solution précédente sur papier filtre (de préférence S et S 589 g ou papier analogue). Après évaporation de l'alcool, il reste une tache jaune.

c. *Acide nitrique* 6 *N*.

TABLE I

RÉACTIONS DE DIVERS IONS AVEC LA PHÉNYLFLUORONE

No.	Ion	Composé	1	2	3
1	Ag	$AgNO_3$	rose	—	—
2	Hg^{+1}	$Hg_2(NO_3)_2$	orange	—	—
	Hg^{+2}	$Hg(NO_3)_2$	rose	jaune	jaune
3	Cu	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$	pourpre	jaune vert	jaune
4	Pb	$Pb(NO_3)_2$	orange	—	—
5	Bi	$BiONO_3 \cdot H_2O$ (3*N* HNO_3)	jaune*	jaune	jaune
6	Cd	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	rose	jaune	jaune
7	As^{+3}	As_2O_3	jaune**	jaune	jaune
	As^{+5}	$H_4As_2O_7$ (2*N* HCl)	jaune†	jaune	jaune
8	Sb^{+3}	$SbCl_3$	jaune†	*rose*	jaune
	Sb^{+5}	$SbCl_3$ (ox. par $KMnO_4$)	jaune†	*légèr. rose*	jaune
9	Sn^{+2}	$SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$	jaune†	*orange*	jaune
	Sn^{+4}	$Sn(SO_4)_2$ (6*N* HNO_3)	jaune††	jaune	jaune
10	Au	$AuCl_3$	légèr. orange	vert orange	jaune
11	Ru	$RuCl_3$	brun	*brun*	jaune°°
12	Rh	$RhCl_3 \cdot 4\,H_2O$	rose	*rose*	jaune
13	Pd	$PdCl_2$	jaune brun	jaune	jaune
14	Os	OsO_4	jaune°	jaune	jaune
15	Ir	$IrCl_3$	rose	légèr. vert	jaune
16	Pt	$H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$	jaune	jaune	jaune
17	Se^{+4}	H_2SeO_3	rose	jaune	jaune
	Se^{+6}	Na_2SeO_4	rose	jaune	jaune
18	Te^{+4}	H_2TeO_3	jaune†	jaune	jaune
	Te^{+6}	Na_2TeO_4	jaune†	jaune	jaune
19	Ge	GeO_2 (2*N* KOH)	—	*rose*	*rose*
20	Mo	$(NH_4)_2Mo_2O_{24} \cdot 4\,H_2O$	pourpre	*pourpre*	jaune
21	W	$Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$	rose	—	—

Bibliographie p. 308.

No.	Ion	Composé	1	2	3
22	V	NH_4VO_3	pourpre	*pourpre*	jaune
23	Nb	Nb_2O_5 (2*N* KOH)	rose	—	—
24	Ta	Ta_2O_5 (2*N* KOH)	rose	—	—
25	Al	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	rose	jaune	jaune
26	Fe^{+2}	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	pourpre	jaune	jaune
	Fe^{+3}	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	violet	*légèr. violet*	jaune
27	Cr^{+3}	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	violet	vert	jaune
	Cr^{+6}	K_2CrO_4	orange (intense)	*orange (intense)*	incolore
28	U	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	pourpre	jaune	jaune
31	Nd	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	rose	jaune	jaune
32	La	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	rose	jaune	jaune
33	Ce^{+3}	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	rose	jaune	jaune
	Ce^{+4}	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	incolore†	incolore	incolore
36	Ti^{+3}	$TiCl_3$	brun pourpre†	*brun pourpre*	incolore
	Ti^{+4}	$TiCl_4$	jaune†	*légèr. rose*	jaune
37	Zr	$Zr(NO_3)_4$	rose	*légèr rose*	jaune
39	Th	$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	pourpre	jaune	jaune
40	Be	BeO	légèr. rose	jaune	jaune
41	Tl	$TlNO_3$	rose	jaune	jaune
43	Ga	Ga } dissoudre dans l'eau régale, et ajouter de	pourpre	jaune	jaune
44	In	In } l'eau	orange	*jaune orange*	jaune
45	Zn	$Zn(NO_3)_2$	rose	jaune	jaune
46	Mn^{+2}	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	rose	jaune	jaune
	Mn^{+7}	$KMnO_4$	pourpre	*pourpre*	incolore
48	Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	rose	jaune	jaune
49	Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	pourpre	jaune	jaune
51	Ba	$Ba(NO_3)_2$	rose	jaune	jaune
52	Sr	$Sr(NO_3)_2$	rose	jaune	jaune
53	Ca	$CaCO_3$ (plus HNO_3)	orange	jaune	jaune
54	Mg	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	rose	jaune	jaune
55	Li	LiCl	rose	jaune	jaune
56	Na	NaCl	rose	jaune	jaune
57	K	KNO_3	rose	jaune	jaune
58	Rb	RbCl	rose	jaune	jaune
59	Cs	CsCl	rose	jaune	jaune
60	NH_4	NH_4Cl	rose	jaune	jaune

RÉACTIONS DE DIVERS IONS

Les numéros sont ceux du *Deuxième Rapport* (5)

* HNO_3 3 *N*
** HCl 6 *N*
† HCl 3 *N*
†† HNO_3 6 *N*
° HNO_3 1 *N*
°° Par élution lente et progressive.

RÉSUMÉ

En nous basant sur l'action de la méthylfluorone sur le Ge(IV), nous avons décrit la possibilité d'employer ce réactif pour la recherche du germanium. Il s'agit d'éluer par HCl 6*N* pour rendre cette réaction spécifique.

Bibliographie p. 308.

Toutefois un autre dérivé de la fluorone, à savoir la phénylfluorone, convient mieux encore pour identifier le Ge(IV). Il suffit de porter une goutte de la solution fortement acide (de 3*N* à 6 N en HCl) à analyser, sur un papier-réactif porteur de phénylfluorone et d'éluer par 2 ou 3 gouttes de HNO_3 6*N* pour obtenir une réaction sensible et spécifique du germanium.

Les seuls ions à éviter sont des ions fortement oxydants (Ce^{+4}, Cr^{+6}, Mn^{+7}, etc.) qui détruisent le réactif et doivent être éliminés au préalable.

Les autres ions et les ions du groupe des sulfures solubles dans les sulfures alcalins ne gênent pas, même dans des rapports en poids de 100 à 1 de Ge.

La limite de dilution est voisine de $10^{-5.5}$.

SUMMARY

Based on the action of methyl fluorone on Ge(IV) the use of this reagent for the detection of germanium is described. It is necessary to treat with 6 *N* HCl to make this reaction specific.

However, another derivative of fluorone, namely phenyl fluorone, is still better for identifying Ge(IV). By placing a drop of the solution under test, previously strongly acidified (3 *N* to 6 *N* in HCl), on a phenyl fluorone reagent paper and adding 2 or 3 drops of 6 *N* HNO_3, a sensitive and specific reaction for germanium is obtained.

The only interfering ions are those of strong oxidising agents (Ce^{+4}, Cr^{+6}, Mn^{+7}, etc.) which destroy the reagents and must be eliminated in the first place.

Other ions and ions of the group of the sulfides soluble in alkalisulfides do not interfere, even in the proportion of 100 parts by weight to 1 of Ge. The limit of dilution is about $10^{-5.5}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Grundlage der Einwirkung von Methylfluoron auf Ge(IV) beschrieben wir die Möglichkeit, dieses Reagenz zum Germaniumnachweis zu verwenden. Man muss mit 6 *N* HCl eluieren, um diese Reaktion spezifisch zu machen.

Ein anderes Fluoronderivat, nämlich das Phenylfluoron, eignet sich jedoch besser zum Nachweis von Ge(IV). Es genügt, einen Tropfen der stark angesäuerten (3 bis 6 *N* HCl), zu analysierenden Substanz auf ein Reagenzpapier von Phenylfluoron zu bringen, und mit 2 oder 3 Tropfen HNO_3 6 *N* zu behandeln, um eine empfindliche und spezifische Reaktion auf Germanium zu erhalten.

Die einzigen Ionen, die nicht anwesend sein dürfen, sind stark oxydierende Ionen (Ce^{+4}, Cr^{+6}, Mn^{+7}, usw.), die das Reagenz zerstören und vorher eliminiert werden müssen.

Die anderen Ionen und die Ionen der in Alkalisulfiden lösliche Sulfide stören nicht, sogar nicht im Gewichtsverhältnis von 100 zu 1 Ge. Die Verdünnungsgrenze ist in der Nähe von $10^{-5.5}$.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. GILLIS, J. HOSTE ET A. CLAEYS, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 291.
[2] C. LIEBERMANN ET S. LINDENBAUM, *Ber.*, 37 (1904) 1177.
[3] C. LIEBERMANN ET S. LINDENBAUM, *Ber.*, 37 (1904) 2731.
[4] P. WENGER, R. DUCKERT ET CL. BLANCPAIN, *Mikrochim. Acta*, 3 (1938) 13.
[5] P. E. WENGER (rapporteur), C. J. VAN NIEUWENBURG ET J. GILLIS, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale* (2ème Rapport), Wepf & Co, Bâle (1945).
[6] A. A. NOYES ET W. C. BRAY, *Qualitative Analysis for the rare elements*, The MacMillan Co, New York (1929).

Reçu le 21 avril 1947

RECHERCHE DU CÉRIUM AU MOYEN D'INDICATEURS D'OXYDO-RÉDUCTION

par

G. CHARLOT

Laboratoire de Chimie analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles Paris (France)

Cette étude entre dans le cadre des travaux de la Commission des Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Nous examinons ici les réactifs d'oxydo-réduction du cérium proposés depuis le 1^er^ rapport de la commission.

PROPRIÉTÉS OXYDO-RÉDUCTRICES DU SYSTEME CÉREUX-CÉRIQUE

Le système oxydo-reducteur est:

$$Ce^{+4} + e \rightleftharpoons Ce^{+3}$$

En milieu acide, les ions cériques sont très oxydants. Le potentiel normal apparent du système est de 1^v^45 en milieu H_2SO_4 moléculaire et de 1^v^28 en milieu HCl normal. On a donc en milieu HCl normal:

$$E = 1^{v}28 + 0.06 \log \frac{|Ce^{+4}|}{|Ce^{+3}|}$$

Ce potentiel est indépendant du p_H jusqu'au moment où l'hydroxyde cérique $Ce(OH)_4$ précipite, soit à p_H 0.8 pour une solution 10^{-2} M. A partir de ce moment, le rapport $\frac{|Ce^{+4}|}{|Ce^{+3}|}$ diminue rapidement lorsque le p_H augmente; on a alors pour valeur du potentiel normal apparent

$$E = 1^{v}28 - 0.24\ p_H$$

En milieu acide fort, les sels cériques étaient très oxydants, donc les sels céreux peu réducteurs. En milieu peu acide, neutre ou alcalin, les sels cériques sont peu oxydants par précipitation de $Ce(OH)_4$, les sels céreux par contre, deviennent très réducteurs.

Ces propriétés peuvent être utilisées pour rechercher le cérium. On peut, soit mettre en évidence les propriétés oxydantes de Ce^{+4} en milieu acide fort, soit utiliser les propriétés réductrices de Ce^{+3} en milieu alcalin.

Bibliographie p. 313.

RECHERCHE DE Ce^{+4} AU MOYEN D'INDICATEURS D'OXYDO-RÉDUCTION

Ce^{+4} est donc un oxydant énergique en milieu acide fort susceptible d'oxyder de nombreux indicateurs ou réactifs d'oxydo-réduction. La meilleure réaction sera celle qui sera la plus sélective et la plus sensible. Elle sera d'autant plus sélective que le potentiel d'oxydation du réactif sera plus élevé. Elle sera d'autant plus sensible que — au contraire — le potentiel d'oxydation du réactif sera plus bas, mais aussi que l'intensité de la coloration sera plus forte.

Pratiquement, tous les indicateurs d'oxydo-réduction sont oxydés par Ce^{+4}; ils sont très nombreux et plusieurs centaines ont été étudiés. Seuls, quelques-uns sont à la fois sélectifs et sensibles. Ils sont tous spécifiques dans le groupe des terres rares.

Dans le 1er rapport de la Commission, les composés suivants ont été proposés:
La benzidine (Ce 26) a un potentiel normal de $0^{v}92$ à $p_H = 0$.
Le leucodérivé du vert malachite (Ce 28).
Le bleu de méthylène (Ce 29).
La brucine (Ce 30).
Dans le second rapport ont été adoptés: l'acide anthranilique[1], l'o-tolidine ($E_0 = 0^{v}87$ à $p_H = 0$)[2]; la p-phénétidine[3] (P. WENGER).
Depuis, il a été encore proposé l'o-phénanthroline ferreuse[4].

PROPRIÉTÉS COMPARÉES DE DIVERS RÉACTIFS D'OXYDO-RÉDUCTION

Nous avons choisi quelques indicateurs et réactifs d'oxydo-réduction de potentiel aussi élevé que possible et de coloration aussi sensible que possible et nous les avons comparés avec quelques-uns des réactifs proposés.

La réaction de recherche de Ce^{+4} a été réalisée de la façon suivante: à une goutte de la solution à essayer en milieu HCl normal, nous avons ajouté une goutte de l'indicateur. Nous avons essayé aussi les oxydants énergiques qui peuvent exister dans la solution à analyser: Tl(III), V(V), Cr(VI), Mn(VII).

Réactifs

1. o-phénanthroline ferreuse 10^{-4} M obtenue par dilution du réactif usuel 0.025 M; rouge-$1^{v}1$-incolore.
2. Acide N-phénylanthranilique: 1 g d'acide dans 20 ml de carbonate de sodium à 20 %. Amener à 1000. Diluer 100 fois ce réactif. Incolore-$1^{v}0$-violet pourpre.
3. Diphénylamine sulfonate de baryum 0.05 et 0.005 %; incolore-$0^{v}8$-violet pourpre.
4. o-tolidine — Incolore-$0^{v}9$-orangé.
5. Benzidine: Incolore-$0^{v}9$-jaune.
6. Acide anthranilique — incolore à pourpre.
7. p-phénétidine — incolore à rouge.

Nous indiquons ci-dessous les limites de sensibilité en ions-grammes par litre.

Bibliographie p. 313.

TABLEAU I

LIMITES DE SENSIBILITÉ EN IONS-GRAMMES PAR LITRE

	Ce(IV)	Tl(III) (HCl)	V(V)	Cr(VI)	Mn(VII)
o-phénanthroline ferr.	10^{-4}	précipité rouge	$10^{-1.3}$	rien	$10^{-4.7}$
ac. N-phénylanthranilique	10^{-4} à 10^{-5}	rien	10^{-2} à 10^{-3} (lent)	$10^{-1.5}$ (lent)	10^{-5}
diphénylamine sulfonée	10^{-3} à 10^{-4}	rien	lent en l'absence de Fe	lent	10^{-4} à $10^{-4.7}$
ac. anthranilique	10^{-3}	rien	10^{-3} lent	10^{-3} lent	10^{-4}
o-tolidine	10^{-4}	rien	10^{-2} lent	10^{-4}	$10^{-4.7}$
benzidine	10^{-4} à 10^{-5}	rien	$10^{-1.5}$	rien	10^{-4}
Papier ioduré amidonné	$10^{-3.7}$	10^{-4}	10^{-3}	$10^{-4.5}$	$10^{-4.7}$
p-phénétidine	10^{-4}	—	—	—	—

Remarque

Le plus sélectif est l'o-phénanthroline ferreuse. L'acide N-phénylanthranilique est assez sélectif et très sensible; la couleur violette de son composé oxydé est plus facile à observer que les colorations jaunes ou rouges dans des solutions comportant déjà des ions colorés.

Ce sont les deux meilleurs réactifs.

RECHERCHE DU CÉRIUM PAR L'O-PHÉNANTHROLINE FERREUSE

Habituellement, le cérium est à l'état de Ce(III). On doit donc d'abord l'oxyder, soit par le bismuthate dont on filtre l'excès, soit par le persulfate en présence d'ions Ag^{+1} dont on détruit l'excès par ébullition. On recherche ensuite Ce(IV) au moyen de son pouvoir oxydant.

Réactifs

Persulfate d'ammonium pur.

Nitrate d'argent 25 %.

o-phénanthroline ferreuse 10^{-4} M obtenue par dilution de la solution usuelle 0.025 M ainsi préparée:

$FeSO_4 . 7H_2O$	0.7 g
o-phénanthroline	1.5 g
Eau	100 ml.

Mode opératoire

Dans un petit tube à essais: à une goutte de solution à essayer, ajouter une goutte de nitrate d'argent, afin de précipiter les chlorures et d'avoir encore un excès d'ions argent pour catalyser l'oxydation par le persulfate. Si la solution contient beaucoup de chlorures, on doit au préalable en chasser la majeure partie

Bibliographie p. 313.

par ébullition après addition de deux gouttes de H_2SO_4 concentré. Ajouter un cristal de persulfate, porter à l'ébullition. Prolonger l'ébullition une minute afin de détruire l'excès de persulfate. Refroidir. Ajouter une goutte du réactif. La solution se colore en rouge en l'absence de Ce(IV). L'o-phénanthroline ferreuse est oxydée (incolore) s'il est présent.

Sensibilité et spécificité

On peut encore déceler 10^{-4} ion-gramme de cérium par litre, soit une limite de dilution de $10^{-4.8}$ si on utilise de l'o-phénanthroline ferreuse 10^{-4} M.

Si la solution contient des ions colorés, la sensibilité diminue et l'on a alors intérêt à utiliser du réactif plus concentré.

La réaction est spécifique dans le groupe des terres rares.

Les oxydants suffisamment énergiques donnent la même réaction. Ce sont: Mn(VII); V(V) à une concentration supérieure à $10^{-1.3}$ M.

RECHERCHE DU CÉRIUM PAR L'ACIDE N-PHÉNYLANTHRANILIQUE

On opère comme précédemment.

Réactif

N-phénylanthranilate de sodium à environ 10 mg par litre.

Mode opératoire

Dans un petit tube à essais, effectuer l'oxydation comme il a été vu précédemment. Ajouter finalement une goutte du réactif. La solution se colore en pourpre en présence de Ce(IV).

Sensibilité et spécificité

On peut encore déceler $10^{-4.5}$ ion-gramme de cérium par litre, soit une limite de dilution de $10^{-5.3}$. Les ions très colorés diminuent la sensibilité et on a alors intérêt à utiliser du réactif plus concentré.

La réaction est spécifique dans le groupe des terres rares.

Les oxydants suffisamment énergiques donnent la même réaction, ce sont: Mn(VII), V(V) à une concentration supérieure à 10^{-3} M et Cr(VI) à une concentration supérieure à $10^{-1.5}$ M qui agissent lentement (en présence de Fe^{+3}, la réaction est catalysée); Au(III), NO_3H conc., les métaux de la mine du platine, gênent.

RECHERCHE DE Ce^{+3} AU MOYEN D'INDICATEURS D'OXYDO-RÉDUCTION

En milieu alcalin, ammoniacal par exemple, Ce(III) réduit de nombreux indicateurs et réactifs d'oxydo-réduction. Ces réactions sont spécifiques dans le groupe des terres rares. Mais les autres éléments suffisamment réducteurs, en particulier ceux qui sont plus réducteurs que Ce(III) donnent la même réaction: Mn^{+2}, Sn^{+2}, Co^{+2}, VO^{+2}, Fe^{+2}, etc.

Bibliographie p. 313.

Dans le ler rapport de la Commision l'acide phosphomolybdique réductible en bleu a été proposé (Ce 12); cette réaction a été reprise depuis[5]. Depuis le ler rapport on a proposé la diméthylglyoxime ferreuse oxydée qui est réduite en complexe ferreux rouge[6].

La cacothéline a été aussi indiquée[7].

Ces réactifs de Ce^{+3} sont moins sensibles et moins spécifiques que ceux de Ce^{+4} précédemment décrits.

Conclusion

Parmi les indicateurs d'oxydo-réduction proposés pour la recherche du cérium, l'acide N-phénylanthranilique semble être le plus indiqué. L'o-phénanthroline ferreuse peut aussi être utile pour la recherche du cérium dans les terres rares.

RÉSUMÉ

Les indicateurs et réactifs d'oxydo-réduction proposés pour la recherche du cérium ont été étudiés.

Nous proposons l'acide N-phénylanthranilique qui est déjà connu comme indicateur d'oxydo-réduction.

ZUSAMMENFASSUNG

Die für den Ceriumnachweis vorgeschlagenen Oxydation-Reduktionsindikatoren und -reagentia wurden studiert.

Wir schlagen die N-Phenylanthranilsäure vor, die bereits als Redoxindikator bekannt ist.

SUMMARY

A study has been made of oxidation-reduction indicators suggested for the detection of cerium.

The use is recommended of N-phenylanthranilic acid, already known as an oxidation-reduction indicator.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. M. Shemyakin et A. N. Belokon, *Comptes rendus acad. sci. U.R.S.S.*, 18 (1938) 275.
P. Wenger, *2 éme rapport de la Commision des réactifs.*

[2] E. Herzfeld, *Z. anal. Chim.*, 115 (1938) 421.
L. M. Kul'berg, *Zavodsk. Lab.*, 7 (1938) 905.
P. Wenger et R. Duckert, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 1547.

[3] P. Wenger, Y. Rusconi et R. Duckert, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 1479.

[4] G. Charlot, *Bull. Soc. Chim.*, 6 (1939) 1126.

[5] P. Wenger et R. Duckert, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 1547 et 26 (1943) 416.

[6] G. Beck, *Pharm. Acta Helv.*, 13 (1938) 304.
G. Charlot, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1940) 144.

[7] G. Beck, *Pharm. Acta Helv.*, 13 (1938) 304.

Reçu le 13 juin 1947

DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE CHLORATE

par

G. CHARLOT

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles, Paris (France)

Propriétés oxydantes des chlorates

On sait que les chlorates sont oxydants selon:

$$ClO_3^- + 6\,H^+ + 6e \rightarrow Cl^- + 3\,H_2O$$

et

$$2\,ClO_3^- + 12\,H^+ + 10e \rightarrow Cl_2 + 3\,H_2O$$

La réaction est lente en général. En milieu neutre ou alcalin, la vitesse de réaction est pratiquement nulle, sauf avec les réducteurs très énergiques. Elle est d'autant moins lente qu'on opère en milieu plus acide et à température plus élevée, ou en présence de catalyseurs (Os (VIII), Re (VII), etc. . . .).

Méthodes de dosage des chlorates

En milieu suffisamment acide, H_2SO_4 9—10 N, on peut réduire en quelques minutes les chlorates par les sels ferreux[1].

En ce qui concerne la recherche et le dosage des petites quantités, presque toutes les réactions décrites utilisent l'oxydation de substances organiques avec formation de composés colorés: oxydation de l'aniline[2,3], de la résorcine, de l'o-tolidine, de la strychnine[3].

On a proposé aussi la réduction à l'état de chlorures et titrage consécutif par mercurimétrie avec le nitroprussiate[4], réaction qui a l'avantage d'être plus sélective; mais elle est peu sensible.

Enfin, la colorimétrie après oxydation de SCN^-[1(5)] est peu fidèle.

Il paraît plus logique d'utiliser des indicateurs d'oxydoréduction, en général plus fidèles et dont nous choisirons le potentiel d'oxydo-réduction aussi élevé que possible, afin que la réaction soit sélective. Dans cette voie, on a proposé le carmin d'indigo[6], potentiel $o^v.30$. Ce potentiel est très bas et il y a oxydation par l'air. Plus récemment[7], l'o-tolidine (potentiel $o^v.87$ à p_H 0) a été indiqué.

Un grand nombre de colorants, hélianthine, rouge de méthyle, etc. . . . sont utilisés comme indicateurs d'oxydo-réduction non réversibles en bromométrie. Ils sont oxydés en devenant incolores. Etant donnée la grande sensibilité de leur coloration, on peut les utiliser comme solution titrante. C'est la méthode que nous proposons.

Bibliographie p. 316.

Titrage par l'hélianthine

L'hélianthine à chaud en milieu HCl 3 N est détruite par les chlorates en donnant un composé incolore. On titre donc à chaud par une solution étalonnée d'hélianthine, jusqu'à teinte rouge persistante.

Réactifs

Hélianthine 0.01% dans l'eau. Ajouter une goutte d'hydroxyde de sodium pour augmenter la solubilité, s'il y a lieu, et filtrer.

Cette solution est titrée au moyen d'une solution connue de chlorate à 100 mg par litre, obtenue par dilution d'une solution de chlorate de sodium R.P pesé exactement.

Mode opératoire

Le volume de la solution de chlorate à doser est mesuré approximativement et on ajoute le 1/3 du volume d'acide chlorhydrique concentré (12 N) afin d'obtenir HCl 8 N. Tiédir. Ajouter aussitôt de l'hélianthine qui se décolore lentement, plus rapidement à chaud. Dès la décoloration, ajouter encore de l'hélianthine; ceci sans attendre, afin d'éviter la perte de chlore qui se forme peu à peu. La réaction est terminée lorsque la couleur rose demeure quelques minutes.

La durée d'un dosage est d'environ 15 minutes.

La précision est d'environ 3%. Une courbe d'étalonnage permet d'améliorer les résultats qui sont fidèles à 1—2%.

On peut encore doser 1 ml de chlorate 10^{-4} M à 0.05 ml près, soit 10γ de ClO_3^{-1} à 0.5γ près.

La concentration la plus favorable est de 10 à 100γ de ClO_3Na par ml de solution.

Ions gênants

Les oxydants suffisamment énergiques provoquent la même réaction: $S_2O_8^{-2}$, Ce^{+4}, MnO_4^{-1}, ClOH, ClO_2H, Br_2, H_2O_2, de fortes concentrations de NO_2H et de NO_3^{-1}. Les bichromates et les perchlorates ne gênent pas.

RÉSUMÉ

On a décrit ici une méthode rapide de titrimétrie de petites quantités de chlorate par une solution d'hélianthine titrée. On peut encore doser 10 γ de ClO_3Na à 5% près.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine titrimetrische Schnellmethode zur Bestimmung kleiner Chloratmengen mit einer eingestellten Helianthinlösung wird beschrieben. Man kann noch 10 γ $NaClO_3$ auf 5% genau bestimmen.

SUMMARY

A rapid titrimetric method is described for small quantities of chlorate by means of a standardised solution of helianthine.

It is possible to determine 10 γ of $NaClO_3$ to about 5%.

Bibliographie p. 316.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SCHRAIBMAN ET BALEVA, *Zavod. Lab.*, 5 (1936) 425.
[2] J. F. VIRGILI, *Ann. Chim. anal.*, 14 (1909) 85. — R. A. JONES, *Analyst*, 56 (1931) 807. — K. LESNICENKO, *Chem. Listy*, 26 (1932) 260.
[3] DENIGÉS ET LABAT, *Précis de Chimie analytique*, Maloine, Éditeur, Paris.
[4] S. ROSENFELS, *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 21 (1938) 665.
[4] H. R. OFFORD, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 7 (1935) 93.
[6] I. V. HUNT, *Analyst*, 64 (1939) 653.
[7] D. WILLIAMS ET G. S. HAINES, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 538.

Reçu le 5 avril 1947

ERRATUM

Dans l'article „Nouvelle méthode de mesure électrotitrimétrique" par P. DELAHAY (*Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 19) il faut lire dans les références nos. 2, 5, 7 et 10:

Cf. *Bull. soc. chim. Belg.*, 56 (1947) 7.

THE MASKING OF REACTIONS OF MOLYBDATE, WOLFRAMATE, AND VANADATE IONS BY HYDROGEN PEROXIDE

by

F. FEIGL AND I. D. RAACKE

Laboratorio da Produçao Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brazil)

It is known that reactions of ions which lead to precipitates or to soluble colored products can be prevented by addition of an appropriated dissolved compound. This is known as the masking of a reaction and the preventing compound is called the masking agent. This agent, by reacting very quickly with certain kind of ions without formation of a new phase, lowers the concentration of these ions in such a degree, that the ion product of a given reaction cannot be exceeded. So, for every masking reaction, the following general equation is valid:

$$A + M \rightleftharpoons AM$$

where A represents an ion (cation or anion) and M the masking agent. The amount of ions disappearing in a masking reaction is determined by the position of the equilibrium above. Thus, a masking agent must not necessarily prevent all reactions of a certain kind of ions, but the masking can be selective. Likewise it follows from the above equilibrium that by removing the masking agent, the normal reactivity of an ion is reestablished. This can be called the demasking of a reaction[1]. Modern analytical procedures employ this principle of masking and demasking in an always increasing amount, in order to obtain more selectivity and sometimes even specificity in precipitate and color reactions.

In the greater part of all known masking reactions the masking agent behaves as a complex-former, and complex compounds are produced which react in a different manner than the original ions present. Therefore, masking and complex formation were many times considered to be synonymous[2]. Such a generalisation, however, is not correct, as the only, important condition for masking is the removal of a certain ion without precipitation. This can be accomplished not only by complex formation, but also by formation of non-complex compounds which either do not dissociate, or dissociate with formation of a new kind of ions. A very familiar example of formation of not dissociated soluble, non complex compounds

[1] Compare F. FEIGL, *Manual of Spot Tests*, New York 1943, pp. 13 and 149.

[2] In two papers recently published in this journal (1 (1947) 11 and 18), instead of masking, the designation "to form a complex" (french = "complexer") is used. To this terminology may be objected, that the formation of a complex not always involves a masking. A masking by complex formation can only occur if the complex formed is soluble and stable enough to prevent the original ion reactions.

is $Hg(CN)_2$. Consequently many reactions of Hg^{+2} ions can be masked by CN^{-1} ions and inversely, CN^{-1} ion reactions are masked by Hg^{+2} ions. Very interesting illustrations for a masking based on the formation of a new kind of non-complex ions, can be found in the behaviour of hydrogen peroxide with the anions of molybdic, wolframic, and vanadic acids. It was shown previously that certain reactions of MoO_4^{-2} ions can be avoided by addition of H_2O_2[3]. This masking was believed to be due to formation of permolybdic acid, the MoO_4^{-2} ions being then substituted by MoO_5^{-2} ions. Since wolframic and vanadic acids were also able to form stable percompounds, it was to be expected that their reactions could also be masked by hydrogen peroxide. In the following we report some experiments, from which some interesting conclusions can be drawn.

I. THE BEHAVIOUR OF SOLUTIONS OF MOLYBDATE, WOLFRAMATE AND VANADATE CONTAINING HYDROGEN PEROXIDE

In order to determine the influence of H_2O_2 on reactions of MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}, VO_3^{-1} (VO_4^{-3} and $V_2O_4^{-2}$) ions, 1 ml of a 1 % solution (in respect of the metal) was taken, and 2 ml of 6 N acetic acid (or 0.5 ml 2 N HCl), 3 ml of a 3 % solution of hydrogen peroxide and an excess of the precipitating or color reagent used in each case were added[4]. A control test without hydrogen peroxide was always made for comparison purposes.

1. *Solution of ammonium molybdate,* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, *with hydrogen peroxide*

In acetic acid solution precipitation with Ba^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2} and Ag^{+1} ions and with 1.8-oxychinolin is prevented.

In mineral acid solution: precipitation with benzoinoxime, nitron, ferrous *aa'*-dipyridil sulfate, tetramethyldiaminodiphenylmethane (tetrabase), benzidine, hexamethylentetramine, as well as precipitation of phosphates are prevented. The color reaction with diphenylcarbazide is also masked.

In neutral, hot solution: precipitation with methylenblue is prevented.

2. *Solution of sodium wolframate,* Na_2WO_4, *with hydrogen peroxide*

In acetic acid solution: precipitation with Ba^{+2} and Ag^{+1} ions is prevented; with lead acetate, a very slight turbidity appears, disappearing on warming.

In neutral or weakly mineral acid solution: precipitation with the chlorhydrates of nitron, cinchonine and benzidine as well as with benzoinoxime is prevented. The precipitation of WO_3 aq. by strong acids is also avoided.

3. *Solution of sodium vanadate,* Na_3VO_4, *with hydrogen peroxide*

In acetic acid solution: precipitation occurs with Pb^{+2}, Ag^{+1} and Hg_2^{+2} ions.

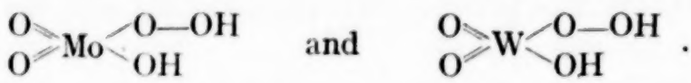
With the chlorhydrates of nitron and tetrabase in acid solutions, only a strongly red colored solution is obtained.

According to 1 and 2 it seems that H_2O_2 is a general masking agent for reactions of MoO_4^{-2} and WO_4^{-2} ions with non reducing precipitating and color reagents. In

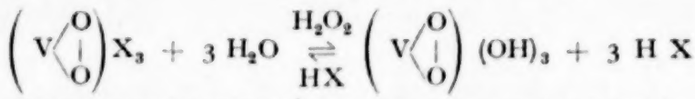
[3] F. FEIGL, *Specific and Special Reactions*, New York 1940, p. 52.

[4] The greater part of the reagents used in this paper is known from literature.

the following it is noted that some exceptions of wolframate ion reactions were, however, found. It is worthy of mention that precipitation reactions of vanadates with metal ions are not prevented by hydrogen peroxide, and that, therefore, it exists a characteristic difference between vanadium and the other peracidformers. Probably, this difference is based on the fact that the constitution of the percompounds of molybdenium and tungsten differs from that of vanadium. For permolybdic and perwolframic acids the formulae of true peracids are valid[5], following



Concerning vanadium, MEYER and PAWLETTA[6] showed that in acid vanadate solutions containing hydrogen peroxide, compounds with the group O–OH are not present, but only peroxovanadium compounds which obey the following equilibium:



Peroxovanadium salt Peroxovanadium acid

where X is a monovalent anion. Thus, in the percompounds of vanadium the peroxidic group –O–O– is very differently bounded than in the percompounds of molybdenium and wolfram.

The behaviour of molybdates, wolframates and vanadates with 1.8-oxychinolin is interesting. It is known that both, molybdates and wolframates are precipitated quantitatively as $(C_9H_6NO)_2MoO_2$ and $(C_9H_6NO)_2WO_2$ from acetic acid solutions[7]. These compounds are to be considered as phenol esters of molybdic and wolframic acids. In acetic acid solutions of molybdate containing hydrogen peroxide, precipitation of the oxychinolin ester is masked, whereas precipitation of the wolframic oxychinolin compound is not prevented by H_2O_2. Acetic acid solutions of vanadate containing hydrogen peroxide show also an exceptional behaviour. While in vanadate solutions free from hydrogen peroxide, oxin acetate produces first a yellow precipitate which soon passes through green to black[8], in solutions containing hydrogen peroxide, only a yellow precipitate is produced, which dissolves on heating. After heating for some time the solution becomes brown and finally the same black precipitate appears as in the former case. The yellow precipitate is assumed to be the oxin salt of peroxovanadium acid, which leads us to believe that the already cited precipitation with lead acetate is not due to a normal lead vanadate, but to a lead salt of the peroxovanadium acid.

Besides the already mentioned exception, there are other reactions of the wolframate ion which are not masked by hydrogen peroxide. Precipitation of

[5] J. W. MELLOR, *A comprehensive Treatise of Inorganic Chemistry*, Vol. XI, pp. 607, 835, N. Y. 1940.

[6] J. MEYER AND A. PAWLETTA, *Z. Anal. Ch.*, 69 (1926) 15.

[7] G. BALANESCU, *Ann. Chim. Anal. Appl.*, (2) (1930) 12, 259; S. HALBERSTADT, *Z. Anal. Ch.*, 92 (1932) 86; R. NIERICKER AND W. D. TREADWELL, *Helv.*, 21 (1946) 1472.

[8] R. MONTEQUI AND M. GALLEGO, *C. A.*, 28 (1934) 3409.

Hg_2WO_4, for instance, cannot be completely prevented by H_2O_2 at room temperatures, but in hot solutions only a slight turbidity appears. Likewise, molybdates and wolframates in acetic or mineral acid solution give a red precipitate with ferrous *aa'*-dipyridil sulfate, i.e., with $[Fe\ (\alpha\alpha'\text{-dip.})_3]^{+2}$ ions[9]; in solutions containing hydrogen peroxide, the molybdate precipitation is masked, while the wolframate precipitation occurs normally. Unfortunally the sensibility of this precipitation is not sufficiently high for an analytical application. Better conditions appear in the behaviour of permolybdic, perwolframic and pervanadic acid in weakly hydrochloric acid solutions with tetramethyldiaminodiphenylmetane[10]: only wolfram is precipitated, while molybdenium and vanadium remain completely masked. Since the wolfram precipitation by this method is sensitive, it might possibly be used for a specific test for tungsten in the presence of molybdenium and vanadium. Permolybdates and perwolframates show also a different behaviour with hexamethylentetramine in weakly hydrochloric acid solutions, since only the reaction of MoO_4^{-2} ions is masked.

Following the general rule for masking reactions, the masking of molybdate and wolframate ion reactions by hydrogen peroxide is also an equilibrium reaction, and by removal of the masking agent the normal reactivity of MoO_4^{-2} and WO_4^{-2} ions will be reestablished (Demasking). Indeed, all systems masked by hydrogen peroxide can be demasked by decomposition of H_2O_2. The simplest way to do this is by means of Na_2SO_3 or nitrous acid (Sodium nitrite in acid solution). Formaldehyde can be used to destroy MoO_5^{-2} ions, but in the case of wolfram this method is not always sure, because the formic acid developed seems to prevent some reactions of WO_4^{-2} ions. Demasking can also be accomplished by evaporating the solutions in porcelain or platinum crucibles, the latter being preferable, as on the surface of metallic platinum the decomposition of H_2O_2 is catalytically accelerated.

II. THE BEHAVIOUR OF PRECIPITATED WOLFRAMATES AND MOLYBDATES WITH HYDROGEN PEROXIDE

Since the precipitations of molybdates and wolframates in acid solutions are completely masked by hydrogen peroxide, it is to be expected that the same molybdates and wolframates freshly precipitated in the absence of H_2O_2 must be dissolved by addition of hydrogen peroxide. Such a behaviour would correspond to the following equations:

$$MeMo(W)O_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons MoO_5^{-2} + Me^{+2} + H_2O \qquad (I)$$

$$B_2 \cdot H_2Mo(W)O_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons MoO_5^{-2} + 2\,BH^{+1} + H_2O \qquad (II)$$

Me = a divalent metalic atom
B = monoacid base molecule

where the equilibrium lies almost entirely on the right side.

[9] F. FEIGL AND L. MIRANDA, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 16 (1944) 141.

[10] The precipitation of wolframic acid with tetrabase was first observed by E. KAFKA, *Z. Anal. Ch.*, 52 (1913) 601.

An examination showed that $BaMoO_4$, Ag_2MoO_4 and the molybdates of nitron ferrous *aa'*-dipyridil, tetrabase, benzidine and hexamethylentetramine dissolve by addition of hydrogen peroxide at room temperatures; Hg_2MoO_4, methylenblue molybdate, $PbWO_4$, $BaWO_4$, Ag_2WO_4, Hg_2WO_4 and benzidine wolframate are soluble on heating. The wolframates of nitron and cinchonine dissolve only partially by heating. A very noteworthy exception was observed with $PbMoO_4$, as is shown by the following experiments:

When to 1 ml of a 1 % solution of Na_2MoO_4 or $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ is added 2 ml of 6N acetic, 3 ml of a 3 % solution of H_2O_2 and finally 10 drops of a 10 % solution of lead acetate, no precipitate is formed. Repeating the same experiment, but adding the H_2O_2 after precipitation, no lead could be detected (test with ammonium sulphide and potassium chromate) in the solution after boiling and filtering. Precipitating the lead in the presence of hydrogen peroxide in non acid solutions, a precipitate is obtained which dissolves readily by addition of acetic acid. In this case, formation of acid soluble $PbMoO_5$ is involved.

From the first two experiments described above, it is evident that lead molybdate cannot be precipitated from acetic acid solution containing H_2O_2, but once formed, it is completely insoluble in acetic acid hydrogen peroxide. Therefore, an equilibrium according to the equation (I) does not exist or is reached very slowly. This kind of a false equilibrium is observed where a precipitation does not occur under certain conditions, but the precipitate once formed is not affected anymore by the same conditions. The longest known examples of such an anomaly are CoS and NiS which cannot be precipitated from acid solutions, but once formed in an alkaline medium, are stable in acids. The stability of precipitated $PbMoO_4$ is, however, incomparably greater than those of the cobalt and nickel sulphides, because even on prolonged boiling no trace of lead goes into solution, while the mentioned sulphides can resist only dilute acids at room temperatures.

The anomalous behaviour of lead molybdate is not due to a decomposition of H_2O_2 on the free surface of the precipitate, because the titer of H_2O_2 with $KMnO_4$ was only altered by insignificant values after a prolonged contact with lead molybdate. There is also a very low probability that an aging effect as it is observed, for instance, with amorphous oxide-hydrates of metals, plays a role in this case. The aging process of oxide-hydrates always occurs slowly, and products never show such a marked difference in their solubilities and as does $PbMoO_4$. In order to explain the exceptional behaviour of $PbMoO_4$ it is thought the dissolved portion of lead molybdate is either not dissociated, or only dissociated to so small amounts that the MoO_4^{-2} ion concentration necessary for the formation of MoO_5^{-2} ions, corresponding to

$$MoO_4^{-2} + H_2O_2 \rightarrow MoO_5^{-2} + H_2O$$

cannot be reached. Among the slightly soluble normal molybdates, only lead molybdate shows an anomalous behaviour with hydrogen peroxide in acetic acid solution, whereas this anomalous insolubility seems to be the general rule for insoluble complex phosphormolybdates (compare III).

In contrast with $WO_3 \cdot aq.$ recently precipitated, calcinated WO_3 suspended in mineral acid is only slightly dissolved by addition of an excess of hydrogen peroxide. The same differences are observed with freshly precipitated and calcinated MoO_3.

III. ANALYTICAL ASPECTS OF THE HYDROGEN PEROXIDE MASKING

The easy masking by hydrogen peroxide of all molybdate and certain wolframate ion reactions, is of analytical interest. As has been already cited[11], the precipitation of PO_4^{-3} ions by means of ammonium molybdate in acid solution, according to

$$PO_4^{-3} + 12\,MoO_4^{-2} + 3\,NH_4^{+1} + 24\,H^{+1} \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 + 12\,H_2O$$

is not possible in the presence of hydrogen peroxide. More exactly, the precipitation of ammonium phosphormolybdate only occurs when all hydrogen peroxide has been removed by formation of MoO_5^{-2} ions.

A very useful application of the hydrogen peroxide masking was found by resolving the problem of detection of small amounts of sulphates in the presence of much alkali wolframate. In this case, a precipitation of SO_4^{-2} ions by means of $BaCl_2$ is not possible, as the $BaWO_4$ is also slightly soluble in acetic acid solution, and in mineral acid ones, $WO_3 \cdot aq.$ is precipitated. The best method until now consisted in precipitating the wolframate by non sulphate precipitating organic bases, and testing the sulphate in the filtrate. By this method, errors by adsorption of small amounts of sulphate on the finely divided wolframate, are unavoidable. The hydrogen peroxide masking permits a detection of sulphate without a previous precipitation of wolframate. The following procedure is recommended: To the neutral or alkaline test solution an excess of H_2O_2 is added, followed by an acidulation with HCl and addition of $BaCl_2$. By this method, in 2 ml of the test solution, 50 γ of sulphate can be detected in the presence of the 4000 fold amount of wolframate.

In reactions where heteropoly acids of molybdenium and wolfram act as precipitating agents, a masking effect of hydrogen peroxide must not be excluded, for the following reasons: In solutions of these acids, an equilibrium between the complex anions and their constituents exists. For phosphormolybdic acid, for instance, the dissociation into molybdate and phosphate ions may be written as follows:

$$(PO_4 \cdot 12\,MoO_3)^{-3} \rightleftharpoons PO_4^{-3} + 12\,MoO_3$$
$$MoO_3 + H_2O \rightarrow MoO_4^{-2} + 2\,H^{+1}$$

If the concentration of MoO_4^{-2} ions is great enough to react with hydrogen peroxide in order to form MoO_5^{-2} ions, a lowering of the concentration of phosphormolybdic acid anions will take place. A masking of reactions of these anions becomes possible, if the concentration is lowered to such a degree, that it is no longer high enough to allow a certain reaction to start. Analogous considerations

[11] F. FEIGL, *Specific and Special Reactions*, New York 1940, p. 52.

such as were made for phosphormolybdic acid, are valid for other heteropolyacids of molybdenium and also of wolfram.

Some orienting experiments concerning the influence of H_2O_2 on the reactions of heteropolyacids have shown the following results:

By addition of hydrogen peroxide to phosphormolybdic acid in aqueous solution, the $(PO_4 \cdot 12\,MoO_3)^{-3}$ ions concentration is so lowered, that no precipitation of ammonium, potassium, rubidium or cesium phosphormolybdates takes place. On the other hand the mentioned phosphormolybdates once formed, analogous to $PbMoO_4$, and probably for the same reasons, are not dissolved by hydrogen peroxide in acid solution. An interesting effect in which this stability plays a rôle, was observed by allowing a few drops of a 10 % solution of phosphormolybdic acid to run into 5 ml of a 5 % (in respect to the metal) of potassium, ammonium, rubidium or cesium salts, containing H_2O_2. Under this conditions only cesium is precipitated. Since this precipitation occurs also in dilute solutions of cesium salts, it may be used for a specific test for cesium in the presence of other alkaline ions. The explanation of this specific behaviour would probably be the following: By dropwise addition of phosphormolybdic acid to solutions containing hydrogen peroxide, the decomposition rate of phosphormolybdic acid will compete with the formation rate of the H_2O_2 stable alkali phosphormolybdates. This formation rate which not only depends on the insolubility, but also on the velocity of nucleus and crystal formation, in the case of cesium only is great enough to cause precipitation.

As the decomposition of phosphormolybdic acid by hydrogen peroxide is never instantaneous and complete and therefore a small amount of $(PO_4 \cdot 12\,MoO_3)^{-3}$ ions is always present, a precipitation can occur, providing the solubility product of the concerned phosphormolybdates is small enough. This seems to be the case with alkaloids (caffein, theobromin, chinin, cinchonin, cinchonidin, ephedrin, emetin, strychnin were tested); strong solutions (0.1 M) are precipitable by phosphormolybdic acid, containing hydrogen peroxide, while dilute solutions (0.8 mg %), which normally precipitate quite well, cannot anymore be detected in the presence of hydrogen peroxide.

Concerning other heteropolyacids, it was stated that precipitations of silicomolybdic acid with alkaloids and hexamethylentetramine, are not affected by hydrogen peroxide. The latter salt was recently used by DUVAL[12] for the detection and determination of silicic acid. Also in solutions of phosphorwolframic and silicowolframic acids, the complex bounding of the WO_3 molecules is so strong, that an appreciable decomposition by means of hydrogen peroxide is not possible. This is shown by the fact that the precipitations of NH_4^{+1}, Rb^{+1} and Cs^{+1} ions with phosphorwolframic acid, and the selective precipitation of Cs^{+1} ions with silicowolframic acid, first related by O'LEARY and PAPISH[13] cannot be masked by hydrogen peroxide.

---

[12] C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, Vol. I (1947) 33. Comp. also *Compt. rend.*, 278 (1944) 119, 198.
[13] W. J. O'LEARY AND J. PAPISH, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 6 (1934) 110.

SUMMARY

Considering the easy formation of the peroxycompounds of molybdenium, wolfram and vanadium, the possibility of a masking by hydrogen peroxide of precipitate reactions of molybdic, wolframic and vanadic acids, as well as of certain heteropolyacids of molybdenium and wolfram, were examined.

It was stated that all known reactions of the MoO_4^{-2} ions are prevented. A great part of the reactions of the WO_4^{-2} ions are also masked, some exceptions being known, however. In some cases of precipitate reactions between vanadate ions and organic bases, a masking by hydrogen peroxyde could be observed. In others, the precipitation of insoluble pervanadates seems to occur. The different behaviour of vanadium from molybdenium and wolfram is believed to be due to the different constitution of the respective percompounds.

It was stated that, in contrast to the other normal molybdates, $PbMoO_4$ once formed is completely insoluble in acetic acid hydrogen peroxyde. An explanation for this anomaly is proposed.

Concerning the precipitate reactions of heteropolyacids of molybdenium and wolfram, it was stated that only with phosphormolybdic acid ($H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$) a masking is possible. The salts of this acid once precipitated behave the same as $PbMoO_4$. The precipitate reactions of phosphorwolframic, silicomolybdic and silicowolframic acids, which are analogously constituted to the phosphormolybdic acid, seem not to be masked by hydrogen peroxide.

The analytical importance of the hydrogen peroxide masking are discussed, and examples of its application are given.

RÉSUMÉ

Prenant en considération la formation facile des combinaisons peroxydées du molybdène, du tungstène et du vanadium, on a examiné la possibilité de masquage, par le peroxyde d'hydrogène, des réactions de précipitation des acides molybdique, tungstique et vanadique, aussi bien que de certains hétéropolyacides du molybdène et du tungstène.

On a vérifié que toutes les réactions de précipitation de l'ion MoO_4^{-2} sont masquées, de même que de nombreuses réactions de l'ion WO_4^{-2}; il existe toutefois quelques exceptions. Pour quelques réactions des vanadates avec des bases organiques, on a observé un masquage en présence du peroxyde d'hydrogène, mais en d'autres cas, la précipitation de pervanadates insolubles paraît avoir lieu. Les différences entre le comportement du vanadium et celui du molybdène et du tungstène, sont ramenées à la différente constitution des peracides respectifs.

On a constaté que, contrairement au comportement de tous les autres molybdates normaux, le $PbMoO_4$ est complètement insoluble dans le peroxyde d'hydrogène en présence de l'acide acétique. On a essayé d'expliquer cette anomalie.

En ce qui concerne les réactions de précipitation des hétéropolyacides du molybdène et du tungstène, on a constaté que le masquage n'a lieu que pour l'acide phosphomolybdique ($H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$). Les sels de cet acide une fois précipités se comportent comme le $PbMoO_4$. Il semble que les réactions de précipitation des acides phosphotungstique, silicomolybdique et silicotungstique, de constitution analogue à l'acide phosphomolybdique, ne peuvent être masquées par le peroxyde d'hydrogène.

On souligne l'importance analytique à attribuer aux effets du masquage produit par le peroxyde d'hydrogène. Quelques exemples d'application sont donnés.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Rücksicht auf die leichte Bildung von Peroxyverbindungen des Molybdäns, Wolframs und Vanadins, wurde die Möglichkeit einer Maskierung durch Wasserstoffsuperoxyd von Fällungsreaktionen der Molybdän-, Wolfram- und Vanadinsäure, sowie auch gewisser Heteropolysäuren des Molybdäns und Wolframs, untersucht.

Es wurde festgestellt, dass alle bekannten Fällungsreaktionen des MoO_4^{-2} Ions ausbleiben. Zahlreiche Fällungsreaktionen des WO_4^{-2} Ions werden gleichfalls maskiert, doch bestehen einige Ausnahmen. Bei gewissen Fällungsreaktionen der Vanadate mit organischen Basen konnte eine Maskierung festgestellt werden, doch scheinen sich in anderen Fällen unlösliche

Pervanadate abzuscheiden. Die Unterschiede im Verhalten von Vanadin einerseits, und Molybdän und Wolfram andererseits, wird auf die verschiedene Konstitution der betreffenden Perverbindungen zurückgeführt.

Es wurde festgestellt, dass im Gegensatz zu allen anderen normalen Molybdaten, das Bleimolybdat vollständig unlöslich in essigsaurem Wasserstoffsuperoxyd ist. Ein Erklärungsversuch für diese Anomalie wird gegeben.

Betreffs der Fällungsreaktionen der Heteropolysäuren des Molybdäns und Wolframs, wurde festgestellt, dass eine Maskierung nur bei der Phosphormolybdänsäure ($H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$) eintritt. Die einmal gefällten Salze dieser Säure verhalten sich jedoch wie das $PbMoO_4$. Die Fällungsreaktionen der der Phosphormolybdänsäure analog konstituierten Phosphorwolfram-, Silicomolybdän- und Silicowolframsäure scheinen durch Wasserstoffsuperoxyd nicht maskierbar zu sein.

Auf die analytische Bedeutung der Wasserstoffsuperoxydmaskierung wird verwiesen, und Beispiele für eine Verwertung angegeben.

Received May 23rd, 1947

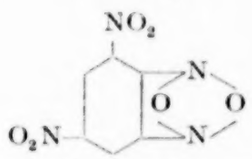
DINITROBENZFUROXANE, A REAGENT WITH POTASSIUM

by

J. GILLIS AND J. HOSTE

Laboratory for Analytical Chemistry, University of Ghent (Belgium)

In 1943 RATHSBURG and SCHUERER[1] described a nitrocompound, dinitrobenzfuroxane, which can be used as a qualitative reagent for potassium, rubidium and caesium,



2,4-dinitrobenzfuroxane

and which, according to them, is not disturbed by ammonium ions. Especially as a microscopical reaction dinitrobenzfuroxane was supposed to be suitable for the identification of the above-mentioned ions, as the latter combine with this compound to form only slightly soluble salts with a characteristic crystal shape. Since, however, the authors do not give the concentration limit of this reaction, and as, moreover, the reagent used by them is unstable, it has occurred to us that a more detailed study of this possibly interesting reaction might not be superfluous.

EXPERIMENTAL PART

I. PREPARATION OF THE REAGENT

Dinitrobenzfuroxane can be easily prepared according to SCHRADER[2]: Picrylic acid chloride transforms, with sodium azide added, into picrylic acid azide, from which, by boiling it with xylene, nitrogen separates out, while 2,4-dinitrobenzfuroxane is formed. Melting point: 172°. This compound has the properties of an acid, and it is its sodiumsalt that can be used as a reagent for potassium, rubidium and caesium.

II. DETECTION OF POTASSIUM, RUBIDIUM AND CAESIUM

For revealing potassium, RATHSBURG and SCHUERER use an aqueous alcoholic solution of the sodium salt of dinitrobenzfuroxane. This solution turned out, however, to be unstable. For that reason we prefer to keep the reagent in its solid condition and to dissolve it only at the very moment of its application by introducing a few crystals of the dinitrobenzfuroxane in 0.1 *N*-sodium hydroxide.

References p. 329.

Technique applied

A drop (standard-volume of 0.01 ml) of the solution to be tested is put on a glass carrier, together with a drop of 0.1 *N* NaOH and a few crystals of dinitrobenzfuroxane. The whole is then heated for a short time on a little metal block (temperature 60°–70°): the reagent is thereby dissolved and the colour of the drop becomes yellow.

Fig. 1. Reaction with potassium

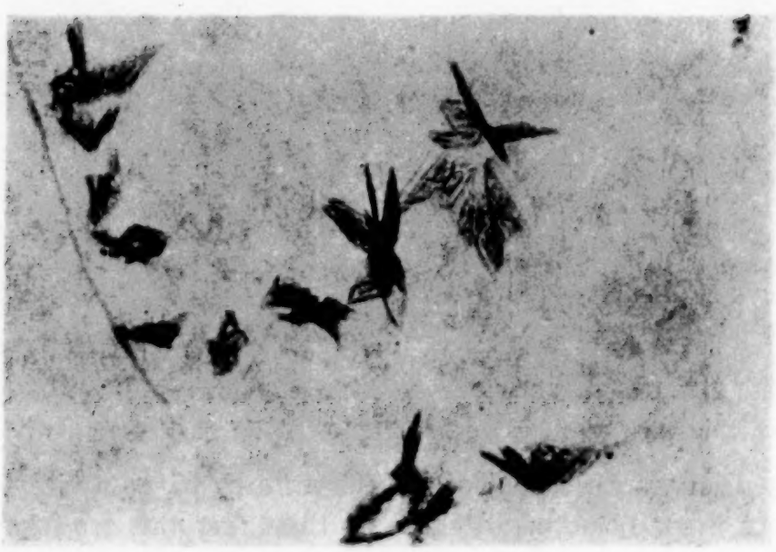


Fig. 2. Reaction with potassium

a. In the presence of potassium-ions, rhomb-shaped crystals are formed, either separately or grown together in compact masses (see Figs. 1 and 2). Sensitivity D = 1:100 000 = 10^{-5}.

b. In the presence of rubidium, reddish-brown plates are formed, which can be

References p. 329

easily distinguished from the potassium salt (Fig. 3). Sensitivity D = 1 : 50 000 = $10^{-4.7}$.

c. In the presence of caesium, beams of reddish-brown lensshaped crystals occur (Fig. 4). Sensitivity 1 : 10 000 = 10^{-4}.

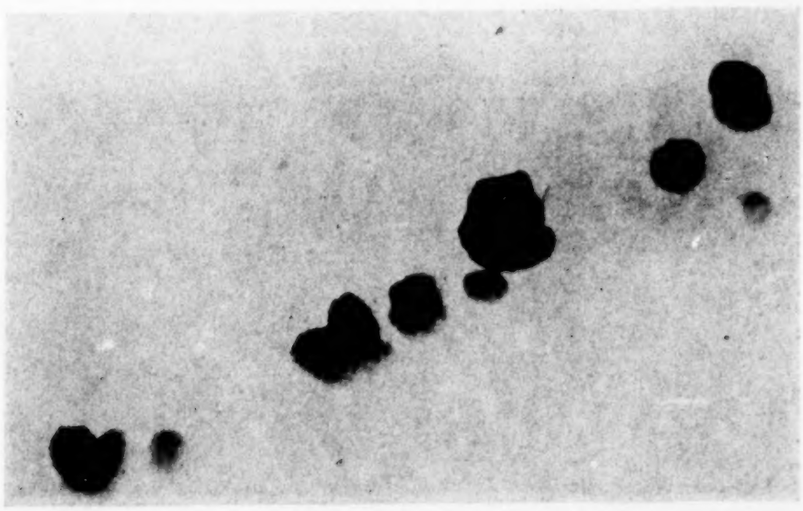


Fig. 3. Reaction with rubidium

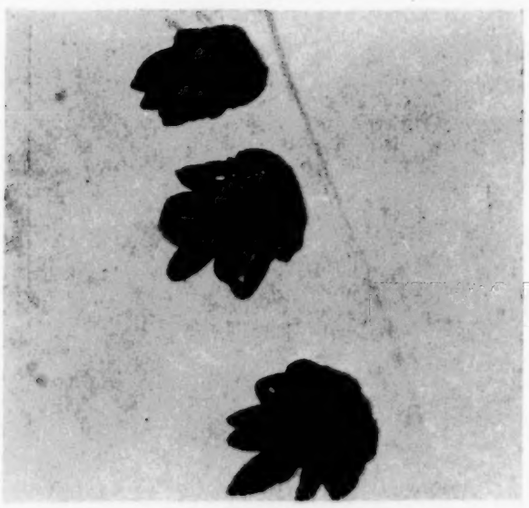


Fig. 4. Reaction with caesium

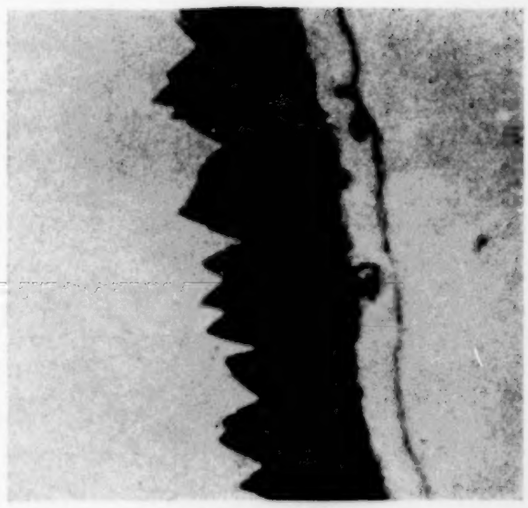


Fig. 5. Reaction with ammonium

d. If the solution to be tested contains mixtures of potassium, rubidium or caesium, either in pairs or of all three of them, crystals are formed, which are transitional between those just described, so that a separate identification of these elements is then impossible.

III. INFLUENCE OF OTHER IONS

a. Lithium: In the presence of Li-ions, lithium carbonate is precipitated, owing to the carbonising effect of the added sodium hydroxide.

References p. 329.

b. Sodium: The sodium salt of the dinitrobenzfuroxane is in this case used as a reagent and is highly soluble. Strong evaporating-down of the solvent causes the sodium salt to crystallise in the form of large orange-red plates. These can always be easily distinguished from the corresponding K-, Rb- and Cs-salts.

c. Ammonium-ions: Contrary to RATHSBURG and SCHUERER's statement, we found that the ammonium-ion and the reagent do combine to form a compound of low solubility in the form of strongly grown together rhombohedric crystals (Fig. 5). If present with the same amount of potassium, the identification of this ion is made more difficult. One can, however, remove the NH_3 beforehand by evaporating the alkaline solution.

d. All other cations are precipitated with NaOH, either as hydroxides or as carbonates (owing to the carbonising action of the sodium hydroxide); they must be removed before the reagent is added. The amphoteric elements Al, As^{III}, As^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Zn and Pb, which dissolve in an excess of NaOH, have no influence.

SUMMARY

The capacity of dinitrobenzfuroxane to serve as a reagent for potassium is investigated. The sensitivity of the reaction is studied and is found to be D = 1 : 100 000. Unlike RATHSBURG and SCHUERER we stated that the presence of ammonium-ions disturbs the ready detection of potassium.

RÉSUMÉ

Nous avons examiné le dinitrobenzfuroxane comme réactif du potassium. La sensibilité de la réaction est D = 1 : 100 000. En contradiction avec les recherches de RATHSBURG et SCHUERER, nous avons constaté que l'ammonium gêne. Les autres ions, le rubidium et le caesium exceptés, ne gênent pas.

ZUSAMMENFASSUNG

Dinitrobenzfuroxan wurde als Reagenz auf Kalium untersucht. Die Empfindlichkeit der Reaktion wurde untersucht und D = 1 : 100 000 gefunden. Im Gegensatz zu RATHSBURG und SCHUERER stellten wir fest, dass das Ammoniumion den Kaliumnachweis stört.

REFERENCES

1 H. RATHSBURG AND A. SCHUERER, *Die Chemie*, 56 (1943) 123.
2 E. SCHRADER, *Ber.*, 50 (1917) 777.

Received February 24th, 1947

A NEW METHOD FOR THE DIRECT PRECIPITATION OF ALUMINIUM IN THE PRESENCE OF IRON

by

H. N. WILSON

Analytical Laboratories, Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham Division (England)

INTRODUCTION

It has for many years been customary in determining aluminium, to precipitate the hydroxides of iron and aluminium together by means of NH_4Cl and ammonia, purify the precipitate if necessary by a reprecipitation, ignite it to "R_2O_3", determine the iron volumetrically, and calculate Al_2O_3 "by difference". Even when only iron and aluminium are present in the precipitate, or so predominate over other elements that for technical purposes the impurities may be neglected, the process is slow and has the inherent inaccuracy associated with a "difference" determination[1]. The use of ammonium benzoate as a precipitant for aluminium[2, 3] has very great advantages over ammonium hydroxide, and it was considered very desirable to attempt to apply it to the separation of aluminium from iron, as great saving of time would result. The success of the ammonium benzoate separation of aluminium from many bivalent metals[3] led us to suppose that by the prior reduction of the iron to the ferrous state, the same result might be achieved, so attempts were made using sulphurous acid as reducing agent; this reagent is well established for the purpose in the analysis of ferrous alloys, and several methods have been used for precipitating aluminium as phosphate or hydroxide from solutions containing excess of sulphites, and ferrous iron[4, 5, 6]. None are very satisfactory, as the precipitates obtained are far from pure, and often filter badly. Experiments made with sulphurous acid and ammonium benzoate were no more successful. Probably comparatively large amounts of aluminium could be separated from minor amounts of iron in this way, (the iron oxidises and precipitates on standing for the period necessary for complete coagulation of small aluminium benzoate precipitates) but when iron preponderates, the precipitate is badly contaminated with iron, and moreover, usually filtration is slow.

It was then decided to try *thioglycollic acid* as reducing agent. This reagent not only reduces ferric ion to ferrous, but in neutral or alkaline solution forms a soluble complex, a reaction much used in the colorimetric determination of iron. The reagent was known not to interfere with the precipitation of aluminium as

References p. 336.

hydroxide. Results obtained by a combination of thioglycollic acid and ammonium benzoate were entirely successful for the separation of aluminium from iron. We have not fully explored the effect of all the elements which may interfere; chromium certainly interferes, as do titanium and vanadium, tungstates and molybdates do not, and in the presence of phosphate, the aluminium is precipitated as $AlPO_4$, free from iron.

We give a description of our *procedure*, followed by experimental results.

PROCEDURE

After solution of the sample in any convenient way, remove silica by evaporation to dryness with hydrochloric acid, or evaporation to fumes with perchloric or sulphuric acid, followed by solution of the salts, filtration and washing as usual. Dilute the solution to about 200–300 ml in a 500 ml beaker, nearly neutralise with ammonia and if necessary add ammonium chloride until at least 5 grams of ammonium salts are present. Add 1 ml of 90 % thioglycollic acid, 20 ml of 10 % ammonium acetate solution (see note 1), 20 ml of 10 % ammonium benzoate, and 2 ml of bromophenol blue indicator solution. Heat to about 80° C, when any precipitated benzoic acid will dissolve, and add, drop by drop, dilute hydrochloric acid if necessary to dissolve aluminium benzoate. Then from a burette add slowly dilute (1 : 4) ammonia solution, stirring the solution thoroughly during the addition until the indicator begins to change colour, and precipitation just begins. At this stage, boil the solution for 2–3 minutes; it may become acid again, in which case add more ammonia and boil a minute longer. Then add ammonia to the boiling liquid from the burette until the solution becomes a red-blue colour (p_H 3.5–4.0). Boil gently for 2–3 minutes, allow to settle on a boiling water bath for half-an-hour. Filter through a No 40 Whatman paper, wash well with a hot wash solution (10 g ammonium benzoate and 20 ml glacial acetic acid per litre, p_H 3.8).

If the amount of iron is very large (see below) it is preferable to wash only 2–3 times, redissolve the precipitate in hot dilute HCl, add a few g of NH_4Cl and repeat the process of precipitation, washing this second precipitate ten times. Transfer the paper and final precipitate to a tared silica or platinum capsule, char in front of a muffle furnace, ignite finally at about 1000°. Cool in a desiccator and weigh Al_2O_3.

Note 1. Ammonium acetate as purchased is liable to contain traces of aluminium. Make up the solution from "AnalaR" glacial acetic acid and "AnalaR" ammonia, suitably diluted.

EXPERIMENTAL

As it was intended to apply the method to the direct determination of aluminium

References p. 336.

in ammonium salts, it was necessary to ascertain whether large quantities of salts interfered. A further possible application was to the analysis of ferrous metals, and as it was apparent that chromium as chromic salts interfered, it might be necessary to remove the bulk of the iron etc. with a mercury cathode, using thioglycollic acid to mask small quantities of iron remaining in the electrolyte. Therefore, experiments were made in which small quantities of aluminium were precipitated from solutions containing large amounts of perchlorate and sulphate ions.

Series I. Precipitation in the Presence of Large Excess of Electrolytes

Amount of Acid Present	Wt of Aluminium Added mg	Wt of Al Recovered mg
50 ml conc. H_2SO_4	1.0	0.9
,, ,,	1.5	1.3
,, ,,	5.0	4.9
,, ,,	7.5	7.3
,, ,,	10.0	9.5
50 ml 60% $HClO_4$	nil	0.2
,, ,,	0.5	0.5
,, ,,	1.5	1.6
,, ,,	5.0	5.2
,, ,,	7.5	7.9
,, ,,	10.0	10.5

In these experiments thioglycollic acid was not added, but other reagents were as stated. "Blank" experiments gave precipitates equivalent to 0.3 mg Al (for H_2SO_4) or 0.2 mg Al (for $HClO_4$) and these "blanks" have been deducted from the figures quoted in the last column.

Series II. Precipitation in the Presence of Small Amounts of Iron and Large Amounts of $(NH_4)_2SO_4$

In this series of experiments, only 0.5 ml of thioglycollic acid was used, as the quantity of iron added was small. Single precipitation in each case.

Precipitation in Presence of 20 g AnalaR Ammonium Sulphate

mg Fe_2O_3 present	mg Al_2O_3 added	mg Al_2O_3 ppt. wd.
10.0	nil	nil
5.0	1.0	0.8
20.0	3.0	3.1
20.0	5.0	4.8

References p. 336.

Series III

A few experiments were made in the absence of added NH_4Cl or added $(NH_4)_2SO_4$, that is, except for ammonium acetate and benzoate, salts were absent. Occasional results were unaccountably in error, and as this did not occur in the presence of NH_4Cl or $(NH_4)_2SO_4$, in all other experiments 5 g NH_4Cl was added if no other salt of a strong acid was present.

Series IV. Precipitation in the Presence of Large Amounts of Iron

This series was carried out exactly as in the *procedure* except that the precipitates of aluminium benzoate were ignited at 900° after a single precipitation. The reason for this was that interest centred in the amount of iron carried down by the benzoate ppt., rather than in the recovery of alumina, and it is quicker to dissolve an R_2O_3 precipitate which has not been ignited at too high a temperature. It has been noticed, however, that Al_2O_3 precipitated as benzoate is usually more easily dissolved than that precipitated as $Al(OH)_3$, perhaps because of the more open texture of the ignited precipitate.

mg Fe_2O_3 present	mg Al_2O_3 added	Wt of ppt. mg	Fe_2O_3 in ppt. mg
nil	10	11.0	0.08
nil	10	10.6	0.07
10	10	11.0	0.13
20	10	10.8	0.24
30	10	11.0	0.17
40	10	11.2	0.24
50	10	11.4	0.24

Series IV. A. As above, except that the precipitates were ignited at > 1000° C

nil	20	20.0	0.072
100	20	20.2	0.43
200	20	20.0	0.37
300	20	20.6	0.63
400	20	20.4	0.69
500	20	20.9	0.72

Series IV. B. As series IV, but with double precipitation

Fe_2O_3	mg Al_2O_3 added	mg Al_2O_3 weighed
1 gram	20	20.8
1 gram	20	20.8

References p. 336.

Series V. Precipitation in the Presence of Zinc, Calcium, and Magnesium

The influence of zinc, calcium and magnesium was investigated; it was hoped to be able to determine the zinc (by precipitation at $p_H 2$ with H_2S), calcium (by precipitation as oxalate) and magnesium (by precipitation as $MgNH_4PO_4.H_2O$) in presence of the iron after removal of the alumina. The metals did not interfere with the alumina determination, but results for the other elements in presence the iron, thioglycollic acid and accumulated salts were bad.

Solution 1 containing 50 mg each of iron, zinc, calcium oxide, and magnesium oxide, and 25 mg Al_2O_3.

Found 25.9 mg Al_2O_3 (single precipitation)

Solution 2 containing 100 mg each of iron, zinc, calcium oxide, magnesium oxide, and 25.0 mg Al_2O_3.

Found 25.8 mg Al_2O_3 (single precipitation)

Series VI. Precipitation in the Presence of Mg, V, W, Ti and 100 mg Fe

0.5 g pure iron was dissolved in sulphuric acid and the solution diluted to 250 ml. To 50 ml aliquots were added 25 ml of a standard ammonium alum solution (= 48 mg Al_2O_3) 5 g $(NH_4)_2SO_4$ and quantities of salts as shown in the following table. The aluminium was precipitated as benzoate according to the *procedure*, with results as shown.

Salt added	Al_2O_3 weighed
Nil	48.2 mg
250 mg Ammonium Vanadate.	84.1 mg
250 mg Sodium Tungstate . .	48.6 mg
250 mg Ammonium Molybdate	50.1 mg
25 mg Titanic Oxide (as standard TiO_2 solution)	60.0 mg

Thus vanadium and titanium interfere. The titanium interferes through hydrolysis of the sulphate, and precipitation of hydrated titanic oxide; vanadium is reduced by the thioglycollic acid, perhaps beyond the vanadyl stage, and it should not be inferred that vanadium would interfere in the benzoate precipitation of aluminium, in the absence of thioglycollic acid. This is a point we have not investigated.

Series VII. Precipitation in the Presence of Phosphate and of NaCl

Two experiments were made to ascertain the effect of phosphate; also of sodium

References p. 336.

salts, as no information was available as to the adsorption of alkalis by aluminium benzoate.

		mg Al_2O_3 weighed	
Al solution	(No added ions)	47.1 mg	94.2 mg
do.	+ 100 mg Fe_2O_3 + 1 g $(NH_4)_2HPO_4$.	113.2 mg $AlPO_4$ (= 47.3 mg Al_2O_3)	
do.	+ 100 mg Fe_2O_3 + 5 g NaCl . . . . (single precipitation)	48.6 mg	95.6 mg

Finally, a "Nitralloy" steel containing approximately 1.6 % Cr, 0.24 % Mo, 1.3 % Al was analysed, using a 1 g sample and double precipitation, four determinations,

1.45 % Al
1.35 % Al
1.36 % Al
1.33 % Al

All precipitates were faintly green, and contained between 0.2 and 1.2 mg Cr_2O_3.

The process, because of the interference of chromium, is inapplicable to the analysis of steels of the 18.8 type. Attempts were made to inhibit the precipitation of chromium with oxalic acid. Oxalic acid certainly masks chromium, but unfortunately it also completely prevents the precipitation of aluminium.

Nevertheless, in many circumstances, the process is useful and speedy.

SUMMARY

It is shown that aluminium can be precipitated as benzoate from solutions containing up to 1 gram of iron in the presence of thioglycollic acid, which reduces the iron and forms a soluble complex with ferrous iron. Very large amounts of such salts as ammonium chloride, sulphate and perchlorate, and sodium chloride do not interfere, nor do other divalent metals. Molybdates and tungstates are without effect, but chromium, vanadium and titanium interfere. This limits the direct application of the method in metallurgical analysis, but in many cases this speedy and complete separation will have many uses.

RÉSUMÉ

On peut précipiter l'aluminium sous forme de benzoate à partir de solutions renfermant au maximum 1 g de fer, en présence d'acide thioglycollique; celui-ci réduit le fer et forme un complexe soluble avec l'ion fer (II).

De très fortes proportions de sels, tels que chlorure, sulfate et perchlorate d'ammonium et chlorure de sodium ne gênent pas, de même que d'autres cations bivalents. Les molybdates et les tungstates sont sans effet, mais le chrome, le vanadium et le titane gênent. Ceci limite l'application directe de la méthode à l'analyse métallurgique, mais cette séparation rapide et quantitative, peut rendre fréquemment de grands services.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass Aluminium als Benzoat aus Lösungen, die bis zu 1 g Eisen enthalten, in Anwesenheit von Thioglykolsäure, die das Eisen reduziert und einen löslichen Komplex

References p. 336.

mit Ferro-Eisen bildet, niedergeschlagen werden kann. Sehr grosse Mengen von Salzen wie z.B. Ammoniumchlorid, Sulfat und Perchlorat, und Natriumchlorid stören nicht, ebensowenig andere zweiwertige Metalle. Molybdate und Wolframate haben keine Wirkung, aber Chrom, Vanadium und Titan stören. Dies beschränkt die direkte Anwendbarkeit der Methode in der metallurgischen Analyse, aber in vielen Fällen wird diese rasche und vollständige Trennung viel Nutzen bringen.

REFERENCES

[1] W. F. HILLEBRAND AND G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis*, pp. 390–397.
[2] I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER, AND B. MOSCOVITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 812.
[3] A. A. SMALES, *Analyst*, 72 (1947) 14.
[4] E. C. PIGOTT, *Industrial Chemist*, 12 (1936) 360.
[5] C. M. JOHNSON, *Chemical Analysis of Special Steels*, 4th Ed., p. 189.
[6] G. E. F. LUNDELL, H. HOFFMAN, AND H. A. BRIGHT, *Chemical Analysis of Iron and Steel*, p. 74.

The author wishes to thank Mr W. T. ELWELL and Mr L. PEARSON for most of the experimental data.

Received June 13th, 1947

LE DOSAGE DE LA PROCAÏNE DANS LES TABLETTES ET LES POMMADES PAR PHOTOMÉTRIE

par

CHARLES LAPIÈRE

Laboratoire d'analyse des médicaments. Université, Liège (Belgique)

L'analyse de préparations pharmaceutiques complexes contenant de petites quantités de procaïne, nous a amené à mettre au point une méthode d'extraction et de dosage photométrique de ce produit.

KOSTER, SHAPIRO et POSEN[1] utilisent la réaction à la vanilline; CHAKRAVARTI et ROY[2] appliquent la réaction à la diméthylaminobenzaldéhyde; CHERAMY[3] et EISSNER[4] font une diazotation et copulent le produit obtenu avec le thiocol ou le β-naphtol. HAVINGA[5] a mis au point un dosage photométrique de la procaïne en diazotant le produit et en copulant avec le β-naphtol; le colorant est extrait par l'alcool amylique: ainsi il élimine la coloration parasitaire et obtient toujours des solutions limpides; nous arrivons sensiblement au même résultat par addition d'alcool; d'autre part la coloration parasitaire est éliminée par le filtre.

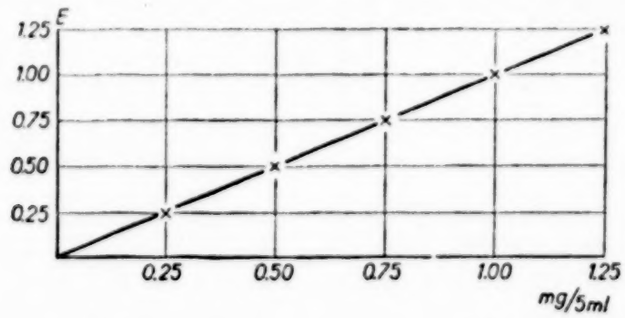


Fig. 1. Cette droite peut s'exprimer par l'équation X = E.
X = quantité de procaïne en mg par 5 ml. E = coefficient d'extinction

Nous avons préparé une solution de procaïne dans HCl à 0.5 % contenant 0.25 mg de produit par ml. On prélève 1, 2, 3, 4, 5 ml de cette solution dans des éprouvettes graduées de 10 ml, bouchées à l'émeri et on complète à 5 ml dans les 4 premiers essais. On refroidit quelques minutes dans la glace; on ajoute 0.1 ml de solution de nitrite de sodium à 10 %, et après 2 à 3 minutes, 2 ml de solution de

[1] KOSTER, SHAPIRO et POSEN, *J. Lab. Clin. Med.*, 21 (1936) 1096.
[2] S. N. CHAKRAVARTI ET M. B. ROY, *Analyst*, 62 (1937) 603.
[3] M. P. CHORAMY, *J. pharm. Chim.*, 30 (1924) 408.
[4] W. EISSNER, *Dtsch. pharm. Ges.*, 268 (1930) 322.
[5] E. HAVINGA, *Rec. trav. chim.*, 60 (1941) 897.

β-naphtol à 1 % dans la solution d'hydroxyde de sodium à 10 %. On laisse au repos à la température ordinaire pendant 30 minutes, on ajoute 2 ml d'alcool, on mélange et on complète à 10 ml avec de l'eau. On fait la lecture au photomètre de PULFRICH en utilisant la cuvette de 0.248 cm et le filtre S 47. On obtient la représentation graphique de la Fig. 1.

EXTRACTION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PROCAÏNE

Nous avons utilisé la même solution de procaïne qui a servi à l'étalonnage. 10 ml de cette solution sont additionnés de 5 ml d'eau et une quantité d'alcalin indiqué au tableau ci-dessous. On agite avec 25 ml d'éther pour narcose pendant 30 minutes; on ajoute ensuite 3 à 4 g de gomme adragante, on décante l'éther et on prélève 15 ml de solution éthérée. Ces 15 ml sont évaporés à basse température et le résidu est repris par 10 ml de HCl à 0.5 %. On fait le dosage sur 5 ml de solution chlorhydrique. Le Tableau I montre les résultats que nous avons obtenus:

TABLEAU I

EXTRACTION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PROCAÏNE

Alcalin employé	Procaïne trouvée	Procaïne mise en oeuvre	%
1 ml NaOH 20 %	mg 0.66	mg 0.75	88
1 ml NaOH 20 %	mg 0.62	mg 0.75	82
0.2 g Na_2CO_3	mg 0.62	mg 0.75	82
0.2 g MgO	mg 0.09	mg 0.75	12
1 ml NH_4OH 10 %	mg 0.72	mg 0.75	96
1 ml NH_4OH 10 %	mg 0.72	mg 0.75	96

En augmentant la quantité d'éther extractif ou en épuisant une solution alcaline de procaïne à fond par des fractions successives d'éther, les résultats obtenus sont semblables.

Il convient donc de faire les extractions en milieu ammoniacal.

Il importe également d'insister sur la pureté de l'éther à employer, celui-ci doit satisfaire à l'essai pour la recherche des peroxydes à l'acide vanadique; l'essai à l'iodure de cadmium amidonné est insuffisant.

EXTRACTION DE LA PROCAÏNE DES TABLETTES ET COMPRIMÉS

Nous avions à analyser des tablettes qui devaient répondre à la formule suivante: Borax-Chlorate de potassium-Kermès min.-Menthol-Eucalyptol-*Procaïne mg* 1 -Gomme-Saccharose-Amidon pour une tablette.

Nous avons préparé des tablettes de cette formule.

En appliquant le mode d'extraction vu précédemment, seuls le menthol et

l'eucalyptol peuvent accompagner la procaïne après extraction. Nos essais nous ont montré que ces produits n'ont pas d'influence sur le dosage. Nous avons donc opéré comme suit:

3 tablettes sont pulvérisées finement. On prélève une quantité exactement pesée de poudre, contenant de 1 à 3 mg de procaïne. On introduit la prise d'essai dans un matras d'Erlenmeyer de 100 ml, on ajoute 15 ml d'eau et on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que la poudre soit complètement délayée. On refroidit complètement et on ajoute 25 ml d'éther pour narcose et 1 ml d'ammoniaque à 10 %; on continue ensuite le dosage d'après la technique établie précédemment.

TABLEAU II

EXTRACTION DE LA PROCAÏNE DES TABLETTES ET COMPRIMÉS

Procaïne trouvée	Procaïne mise en oeuvre	%
mg 0.66	mg 0.708	93.2
mg 0.37	mg 0.39	94.8
mg 0.88	mg 0.944	93.2

EXTRACTION DE LA PROCAÏNE DES POMMADES

Nous avons préparé une pommade boriquée à la procaïne (0.3 %) et une pommade boratée contenant en outre du menthol, du terpineol et de la procaïne (0.3 %).

On prélève 1 g de pommade qu'on dissout dans l'éther de pétrole; on agite pendant 20 minutes avec 20 ml de HCl à 0.5 % et on fait le dosage sur 5 ml de solution chlorhydrique.

Nous avons observé qu'en présence d'acide borique les résultats sont un peu forts; dans le cas du borax, les chiffres obtenus sont au contraire un peu faibles. Il faut donc éviter de faire le dosage en présence de substances pouvant changer l'acidité de la solution aqueuse. Nous avons alors opéré comme suit.

On prélève dans un matras d'Erlenmeyer de 100 ml une quantité de pommade exactement pesée, contenant de 2 à 6 mg de procaïne, on dissout l'excipient au moyen de 25 ml d'éther de pétrole, et on agite pendant 20 minutes avec 20 ml de HCl à 0.5 %. On prélève 10 ml de solution acide, on ajoute 1 ml d'ammoniaque à 10 % et on continue le dosage comme précédemment.

TABLEAU III

EXTRACTION DE LA PROCAÏNE DES POMMADES

	Procaïne mise en oeuvre	Procaïne trouvée	%
Pommade boriquée	mg 0.865	mg 0.87	100.6
	mg 0.75	mg 0.74	98.6
Pommade boratée	mg 0.87	mg 0.87	100
	mg 0.87	mg 0.87	100

RÉSUMÉ

Le dosage de la procaïne par photométrie au moyen de la réaction de diazotation donne de bons résultats. Pour une solution de procaïne pure, l'erreur ne dépasse jamais 3 %.

La procaïne doit être extraite en milieu ammoniacal par de l'éther exempt de peroxydes. Pour les tablettes, l'erreur du dosage comporte 6 à 7 %.

Dans les pommades, on dissout l'excipient dans l'éther de pétrole, et on extrait la procaïne par HCl à 0.5 %; cette solution chlorhydrique est rendue ammoniacale et soumise au traitement décrit plus haut.

SUMMARY

The determination of procaine by photometry by means of the diazotisation reaction gives good results. In the case of a solution of pure procaine the error does not exceed 3 %

The procaine is extracted from ammoniacal medium by ether free from peroxides. In the case of tablets the error of the test is about 6–7 %.

In the case of ointments, the excipient is dissolved in petroleum ether and procaine is extracted by 0.5 % HCl; this hydrochloric acid solution is rendered ammoniacal and submitted to the process described above.

ZUSAMMENFASSUNG

Die photometrische Procainbestimmung mittels der Diazotierungsreaktion ergibt gute Resultate. Für eine reine Procainlösung überschreitet der Fehler niemals 3 %.

Procain muss in ammoniakalem mit peroxydfreiem Aether extrahiert werden. Für Tabletten beträgt der Bestimmungsfehler 6 à 7 %.

Bei Salben löst man das Muster in Petrolaether auf, und extrahiert daraus Procain mit 0.5 % iger HCl; diese salzsaure Lösung wird ammoniakal gemacht und der obenerwähnten Behandlung unterworfen.

Reçu le 14 juin 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

I. GÉNÉRALITÉS

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Je me propose, dans ce mémoire et les suivants, d'étudier le sort des précipités utilisés en gravimétrie lorsqu'on les chauffe, comme c'est ordinairement le cas, avant de les peser. A quelques rares exceptions près, le chimiste ne sait pas à quelle température exacte il doit effectuer une calcination ou une dessication. Le plus souvent, les livres d'analyse quantitative se contentent d'indiquer qu'il faut chauffer au rouge naissant ou au rouge blanc, notions assez vagues fixées au temps où tout le monde utilisait un gaz d'éclairage normal. De nos jours, dans un certain nombre de pays, ce gaz est malheureusement de composition et de pression variables. De nombreux chimistes utilisent de plus en plus des étuves réglables ou des fours électriques munis d'un thermocouple. *A ceux-ci, je veux fixer à 1° près, les températures limites entre lesquelles il faut maintenir l'appareil et ceci pour environ 600 cas rencontrés le plus souvent en gravimétrie.*

Chemin faisant, je rectifierai un certain nombre d'erreurs dans la formule des précipités et les températures de chauffage. Je proposerai aussi de nouvelles formes de dosage qui avaient jusqu'ici échappé aux chercheurs.

Il est possible également avec la nouvelle technique indiquée de remettre à l'honneur un certain nombre de gravimétries difficilement réalisables en raison de l'hygroscopicité de la substance — je pense surtout à l'oxyde de glucinium — et de supprimer la pesée en pèse-filtre. Très rapidement, comme on le verra dans le deuxième mémoire de cette série, on peut doser le sulfate et le carbonate de calcium contenus dans un gypse avec la précision habituelle du 1/200 sans mise en solution, précipitation, lavage, etc. uniquement en inscrivant photographiquement la courbe de perte de poids et mesurant sur le papier, après séchage, la distance de deux droites parallèles.

Ce procédé sera maintes fois généralisable.

L'appareil utilisé est la thermobalance décrite par CHEVENARD, WACHÉ et DE LA TULLAYE[1] en vue de l'étude de la corrosion, de l'oxydabilité des métaux et alliages. Cet appareil permet de suivre aussi bien la variation de poids d'un

[1] *Bull. soc. chim.*, 10 (1944) 41–7.

échantillon maintenu à température constante, en fonction du temps que sa variation de poids sous l'action d'une température croissante.

Pour la description détaillée de l'appareil, le lecteur se reportera à la publication de ces auteurs ou consultera les fascicules édités par la société constructrice*. Je donnerai seulement le principe en quelques lignes:

Le fléau f, non magnétique, en duralumin ne repose pas sur un couteau; il est supporté par un système funiculaire en invar. A l'une de ses extrémités est adaptée une baguette de silice S rigoureusement verticale et bien lestée, au sommet de laquelle la substance étudiée se trouve disposée dans un petit creuset de porcelaine ou de platine. Le four F à réglage et chauffage automatiques est disposé au-dessus de la balance. Toutes précautions se trouvent prises pour éliminer les courants

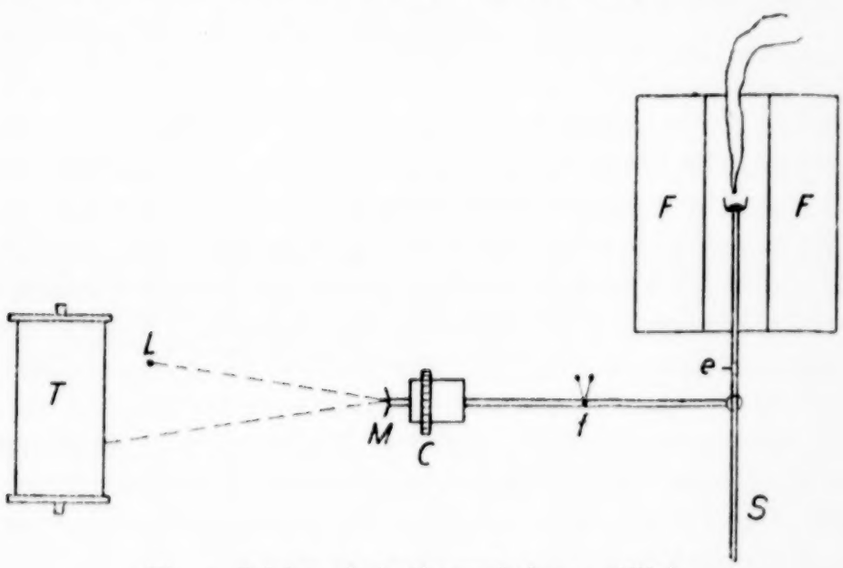


Fig. 1. Schéma de la thermobalance utilisée

de convection. L'autre extrémité du fléau, munie d'un contrepoids C porte le miroir M qui reçoit le rayon incident, bien diaphragmé, issu d'une lampe d'auto L. Le rayon réfléchi frappe un papier photographique soigneusement enroulé sur un cylindre tournant T animé d'un mouvement de rotation uniforme et d'axe vertical.

L'étalonnage en poids se fait en disposant sur une petite plateforme e un poids de 50 mg formé d'un fil d'aluminium analogue à celui des microbalances. Je l'ai préparé moi-même en recourbant et limant le fil qui pèse ainsi dans l'air, à 20°, 50.004 ± 0.001 mg. L'ajustage a été fait par comparaison sur une microbalance sensible à 0.001 mg près. Cette forme le rend plus apte à être saisi avec les brucelles qu'une plaquette avec coin relevé et la poussée d'Archimède est pratiquement éliminée sur la petite grille e.

Sur tous mes enregistrements, 50 mg de gain ou de perte en ordonnées correspondent à 25 mm pris sur le papier après séchage.

Les pesées du creuset garni ou non de substance, le repérage des paliers, etc. se

* Société anonyme de Commentry, Fourchambault et Decazeville, 84 rue de Lille, à Paris. VII.

font, d'après le constructeur avec la précision du mg, mais j'ai constaté que l'on peut attendre mieux que le 1/2 mg. Les creusets pèsent 3 g en moyenne; on y dispose de 0.1 à 0.5 g de substance.

Jusqu'à 250°, les températures sont connues à 1/2 degré près; au-dessus et jusqu'à 1000°, on peut répondre du degré. Le couple platine-platine rhodié dont est muni le four est étalonné à l'aide des points fixes suivants:

Ebullition de l'eau	Fusion du bismuth	Fusion de l'antimoine
Ebullition de l'aniline	Fusion du plomb	Fusion du chlorure de sodium
Fusion de l'étain	Ebullition du soufre	Fusion de l'or

De 1000° à 1200° les températures sont extrapolées, mais j'ai rarement l'occasion de les utiliser.

Comme des phénomènes de pyrolyse intéressants se passent entre la température ordinaire et 250°, j'ai complété l'étalonnage précédent en plongeant la soudure chaude à côté du réservoir d'un thermomètre à mercure certifié, au 1/10 de degré, dans un vase de verre rempli de sable. Ce vase plongeait dans une grande marmite de fonte également remplie de sable et chauffée directement par le gaz. La montée de la température s'est effectuée en 8 heures jusqu'à 250°. Toutes les corrections de colonne émergente du thermomètre à mercure ont été rigoureusement faites.

Au cours d'un enregistrement, il est tenu compte des variations de température (1 à 2°) de la soudure froide qui, en raison de sa situation sur l'appareil, ne peut être maintenue dans la glace fondante.

Pendant le fonctionnement, le repérage des températures est automatique. Si l'on opère à température croissante, un mécanisme spécial fait inscrire pendant 5 secondes, un léger trait au spot, à quelque distance de la courbe tracée et ceci, chaque fois que l'aiguille du millivoltmètre faisant partie du circuit du couple passe sur une division déterminée à l'avance.

Les résultats sont reproductibles d'une expérience à l'autre et d'un appareil à l'autre pourvu que la tension aux bornes du secteur reste constante pendant un enregistrement. Comme dans une gravimétrie ordinaire, le creuset est calciné à l'avance. La plus grande propreté du four s'impose si l'on fait dégager des substances susceptibles de se condenser à l'état solide par refroidissement.

Le rhéostat automatique qui commande le four a 3 régimes de vitesse. La plus lente permet au four de monter en 3 heures à 250°, la plus rapide de monter à 1000° pendant le même temps. On utilise le régime lent quand il s'agit de détruire une matière organique fragile ou d' étudier en détail un phénomène que l'on a précédemment observé avec le chauffage rapide. A tout moment, par fonctionnement d'un relais, le four peut, au gré de l'opérateur, fonctionner à température constante.

Les précipités étudiés sont tous préparés et lavés suivant les techniques habituelles de la gravimétrie, techniques que je rappelle chaque fois sommairement en bornant les citations bibliographiques aux faits peu connus ou sur lesquels je suis en désaccord avec les travaux antérieurs.

Les dépôts électrolytiques, à l'exception des peroxydes recueillis habituellement à l'anode, ne font pas partie de cette série de mémoires.

RÉSUMÉ

L'auteur a étudié à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD la courbe de modification de poids d'environ 600 précipités utilisés dans l'analyse gravimétrique. Dans ce premier mémoire, il donne quelques généralités sur ses méthodes de travail et une description sommaire de l'appareil.

SUMMARY

The author has studied by means of the CHEVENARD thermobalance the curve of change of weight of about 600 precipitates used in gravimetric analysis. In this first communication, he gives general observations on the procedure and a brief description of the apparatus.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser untersuchte mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD die Kurven der Gewichtsänderung von ungefähr 600 in der gravimetrischen Analyse benutzten Niederschlägen. In dieser ersten Arbeit macht er einige allgemeine Angaben über seine Arbeitsmethoden und gibt eine summarische Beschreibung des Apparats.

Reçu le 30 Juin 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

II. DOSAGE DU CALCIUM*

par

MLLE SIMONNE PELTIER ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les méthodes proposées jusqu'à ce jour pour le dosage gravimétrique du calcium à l'exclusion de l'électrolyse, utilisent la formation des précipités suivants:

oxalate	iodate	nickelo-hexanitrite
carbonate	arséniate	tartrate
oxyde	molybdate	hydroxy-8 quinoléate (oxinate)
sulfate	tungstate	picrolonate
fluorure		

Nous allons les étudier à la faveur des techniques développées dans le mémoire précédent.

A. OXALATE – CARBONATE – OXYDE

Le précipité initial possède la formule $C_2O_4Ca.H_2O$. Il est formé suivant la méthode classique en traitant une solution légèrement ammoniacale de chlorure de calcium par le chlorure, puis, l'oxalate d'ammonium, à l'ébullition et laissant déposer pendant 4 heures avant de filtrer. La courbe de pyrolyse (Fig. 1) montre clairement l'apparition de 4 paliers qui correspondent quantitativement aux 4 modes de dosage bien connus:

1. de la température ordinaire jusqu'à 100°, le monohydrate est stable et peut être pesé comme tel. Il perd son eau entre 100° et 226°.

2. De 226° à 398°, nous avons un palier correspondant à l'oxalate anhydre et rigoureusement horizontal.

3. Brusquement, l'oxalate perd l'oxyde de carbone à 420°, conformément à l'équation:

$$C_2O_4Ca \rightarrow CO + CO_3Ca.$$

De 420° à 660°, on peut effectuer la pesée sous forme de carbonate.

4. La dissociation bien connue de ce dernier s'effectue alors. Elle est terminée

* Pour I, voir *Anal. chim. acta*, 1 (1947) 341.

Bibliographie p. 354.

dans les conditions de notre mode de chauffage (creuset ouvert, libre évacuation du gaz carbonique) vers 840°. Vient enfin le palier correspondant à l'oxyde de calcium.

Nous verrons dans un autre mémoire, le parti que nous avons pu tirer des singularités de cette courbe comparée à celle de l'oxalate de magnésium.

B. SULFATE ET GYPSE

Le sulfate précipité à froid possède, comme le gypse, la formule $SO_4Ca.\ 2\ H_2O$; il est formé en traitant, au-dessous de 60°, une solution de chlorure de calcium par l'acide sulfurique et l'éthanol et filtrant au bout de 2 heures.

L'enregistrement photographique (Fig. 2) révèle un fait bien connu des chimistes. Jusqu'à 70°, il se dégage 1.5 molécule d'eau. De 70° à 80°, on observe un petit palier horizontal correspondant rigoureusement à l'apparition du semi-hydrate. Puis, entre 82° et 105°, la dernière demi-molécule d'eau disparaît.

A partir de cette température et jusqu'à notre limite de 890°, le palier obtenu, rigoureusement horizontal, se rapporte au sulfate anhydre. On voit donc que l'analyste a une grande latitude de température pour la pesée à poids constant du sulfate. La température "du rouge" habituellement conseillée dans les manuels de chimie analytique ne semble donc pas s'imposer.

La présence du petit palier relatif au semi-hydrate nous a légèrement surpris en raison des nombreux travaux antérieurs sur la question. C'est pourquoi, nous avons enregistré la courbe du gypse (Fig. 3), substance dont nous nous sommes procurés un échantillon le plus pur possible et satisfaisant à l'analyse suivante:

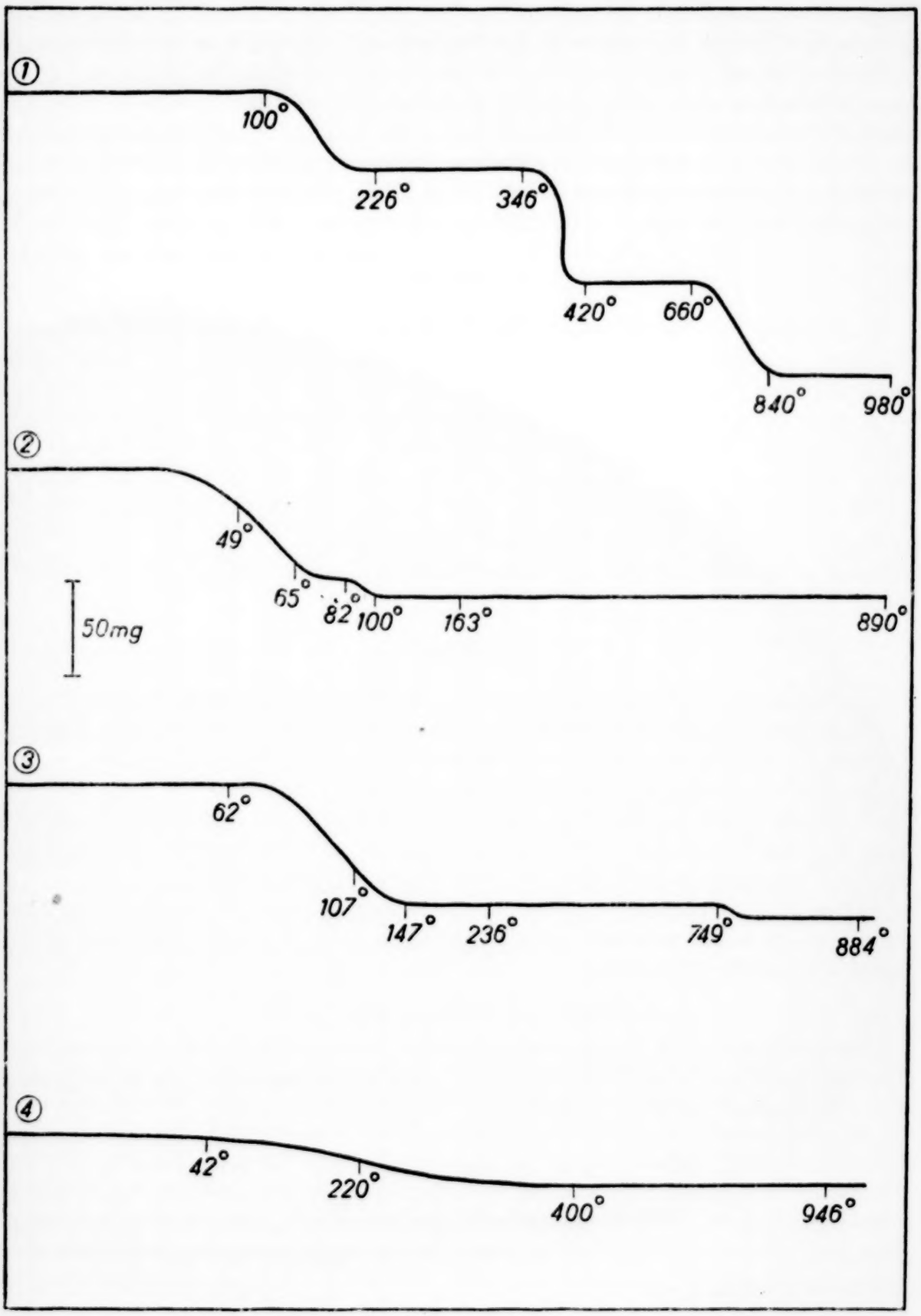
eau (humidité) .	0.3 %	SO_4	53.9 %
eau (combinée) .	20.2 %	CO_3	1.5 %
insoluble (ClH) .	0.1 %	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$.	traces
calcium	23.4 %		

Cette courbe, ainsi qu'on le voit, ne présente aucune discontinuité au cours de sa déshydratation, en accord avec un travail bien connu de JOLIBOIS et LEFÈVRE[1] sur la déshydratation isotherme du gypse.

A 107° exactement, correspond sur cette courbe, la perte de 1.5 H_2O; or, remarquons que cette même température est aussi celle qui fut donnée jadis par VAN 'T HOFF, tandis que l'étude de la transformation par voie dilatométrique a fourni 107°2.

Nous n'avons pas donné jusqu'ici d'explication scientifique valable pour l'existence du petit palier apparaissant dans la courbe du produit artificiel. Remarquons qu'entre 740° et 820°, la courbe du gypse présente un accident immédiatement interprétable à la lumière de la courbe de la Fig. 1; il s'agit de la dissociation de la faible quantité de carbonate de calcium contenue dans le gypse, et, par suite, du départ de 4 mg de gaz carbonique, ce qui correspond à 1.69 % de

Bibliographie p. 354.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 1. Oxalate, carbonate et oxyde de calcium; Fig. 2. Sulfate de calcium; Fig. 3. Gypse; Fig. 4. Fluorure de calcium

CO_3. La thermobalance peut donc se prêter au dosage précis de quelques milligrammes d'un gaz. La courbe 3 montre enfin que le gypse est complètement déshydraté à 190°, en vase ouvert. *Nous proposons donc la méthode photographique pour le dosage pondéral, précis et rapide du sulfate et du carbonate de calcium contenus dans un gypse commercial.* En effet, aucune mise en solution, aucune précipitation ne s'imposent. L'opération se fait automatiquement; après séchage du papier, il suffit de mesurer avec un double-décimètre gradué en demi-millimètres, la distance de deux ordonnées.

C. FLUORURE

Le précipité F_2Ca est préparé en traitant le chlorure de calcium par un excès de fluorure de potassium, le laissant déposer pendant une nuit et le lavant par décantation à plusieurs reprises. La pyrolyse a été effectuée dans un creuset de porcelaine qui n'a pas perdu de poids jusqu'à 950°. La courbe (Fig. 4) montre une perte lente de l'humidité, achevée complètement à 400°. C'est donc à partir de cette température que l'on observe un poids constant. En raison de la difficulté habituelle de ce dosage (filtration pénible, gain d'humidité par pesée), nous conseillons une fois de plus la méthode photographique lorsque l'on ne veut pas recourir au procédé volumétrique habituel par le système chlorure ferrique-iodure de zinc.

D. IODATE

Le sel $(IO_3)_2Ca$ est un mélange de produit anhydre et de monohydrate en quantité variable d'une expérience à l'autre; il se prépare à l'ébullition, par addition d'acide iodique au chlorure de calcium et filtration après dépôt d'une demi-heure.

La courbe enregistrée (Fig. 5) *peut* alors présenter une descente entre 100° et 150° correspondant au départ de l'eau d'humidité et de cristallisation. Le palier relatif à l'iodate anhydre s'étend de 160° à 540°. C'est entre ces deux températures qu'il faut se placer pour obtenir des résultats analytiques corrects.

Si l'on poursuit alors le chauffage, la réaction découverte par RAMMELSBERG[2] se manifeste et donne naissance au paraperiodate $(IO_6)_2Ca_5$, rouge-brun, conformément à l'équation de réaction:

$$5(IO_3)_2Ca \rightarrow (IO_6)_2Ca_5 + 4\ I_2 + 9\ O_2,$$

que nous avons ainsi vérifiée quantitativement. Pour la *première fois*, nous précisons que cette réaction débute à 550°, qu'elle est très rapide entre 680° et 750° et qu'elle est complètement achevée à 887°.

E. ARSÉNIATE

Si l'on traite une solution légèrement ammoniacale de chlorure de calcium par l'arséniate monoacide de sodium en léger excès, on obtient un précipité d'apparence

Bibliographie p. 354.

amorphe et de formule AsO_4HCa. Ce corps retient de l'humidité jusqu'à 157° et la courbe (Fig. 6) montre alors un changement de pente. A cette température commence, en effet, le départ de l'eau de constitution suivant:

$$2\ AsO_4HCa \rightarrow H_2O + As_2O_7Ca_2.$$

La transformation en pyroarséniate est complètement achevée à 350°. A partir de cette température et jusqu'à 946°, il existe un palier rigoureusement horizontal. C'est donc entre ces deux températures qu'il faudra calciner le précipité pour obtenir des résultats acceptables.

F. MOLYBDATE

A une solution neutre, bouillante de chlorure de calcium, on ajoute 2 gouttes d'ammoniaque concentrée, puis, un léger excès de solution de molybdate d'ammonium; l'ébullition est maintenue pendant 10 minutes et on lave avec l'eau chaude. Le précipité de molybdate MoO_4Ca est anhydre. Sa pyrolyse donne une courbe extrêmement simple (Fig. 7). L'humidité part régulièrement et dès 230°, la courbe accuse un poids constant. Comme on évite l'emploi du papier filtre et du gaz d'éclairage, on n'observe pas de réduction partielle en bleu de molybdène; le produit résiduel de la calcination est légèrement jaune à chaud, blanc à froid.

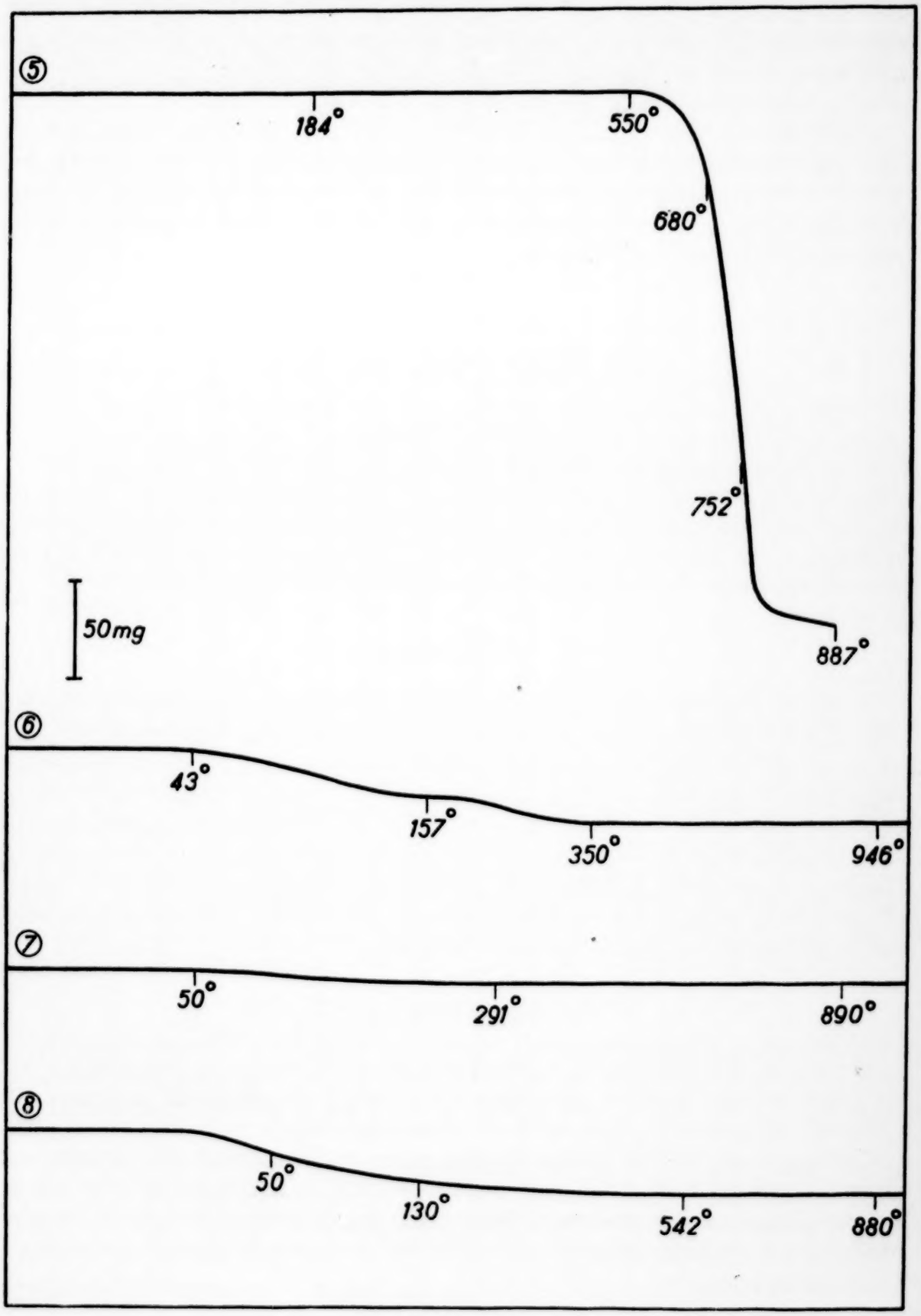
G. TUNGSTATE

Le précipité de formule WO_4Ca se forme en décomposant une solution chaude, légèrement ammoniacale (p_H : 8) de chlorure de calcium par le tungstate de sodium. Il est cristallin et gagne rapidement le fond du vase. Dans un autre travail, on verra le parti que nous en avons tiré pour doser le calcium en présence d'un grand excès de magnésium. La courbe enregistrée (Fig. 8) est analogue à la précédente. Le sel devient anhydre à 400° (et non à 800° comme il a été indiqué par divers auteurs). Dès 130°, on peut déjà effectuer la pesée; l'erreur par excès sur le sel atteint 1.21 %. Rappelons que la pesée du calcium sous forme de tungstate, due à SAINT-SERNIN, est *la plus précise* pour le dosage de cet élément.

H. NICKELO-HEXANITRITE

Lorsqu'on traite un sel de calcium par un réactif formé en proportions convenables d'acide acétique, de nitrate de nickel et de nitrite de potassium, il apparaît un précipité jaune sable de nickelo-hexanitrite de calcium-potassium $[Ni(NO_2)_6]\ CaK_2$, connu depuis longtemps et étudié surtout par ASTRUC et MOUSSERON[3] qui l'ont utilisé pour un dosage indirect du calcium en évaluant le nitrite: a) par voie colorimétrique. b) par réduction en ammoniac. c) par oxydation à l'aide de permanganate.

Bibliographie p. 354.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 5. Iodate de calcium; Fig. 6. Arséniate de calcium; Fig. 7. Molybdate de calcium; Fig. 8. Tungstate de calcium

La courbe de pyrolyse montre qu'*à aucune température* (Fig. 9) le nickelohexanitrite ne peut être pesé correctement pour l'évaluation du calcium. Cependant, elle laisse prévoir le départ de trois molécules d'eau (ce qui n'avait jamais été prouvé) encore solidement attachées à 100°; ce fait suggère qu'elles sont liées au calcium par valence secondaire; la coordinence du calcium est habituellement 3 dans ses rares complexes et cet élément en donne plus facilement que le potassium, conformément à la règle d'ABEGG et BODLÄNDER. Cette eau est complètement évacuée à 255°; après quoi, l'interprétation de la courbe ne conduit à aucun résultat simple, car si l'on aboutit bien à un mélange d'oxydes, il se passe transitoirement une oxydation de NO_2 et de NiO; de sorte que ce phénomène complexe sera analysé dans un autre mémoire en se servant des constituants individuels.

La formule du complexe est donc $[Ni(NO_2)_6]\ [Ca(H_2O)_3]\ K_2$.

Nous nous sommes assurés aussi que le réactif précipitant a bien une structure complexe, autrement dit, que ce n'est pas un sel de nickel, à l'aide de l'appareil à migration d'ions décrit par l'un de nous[4]. Les branches du tube en U contenaient une solution d'acétate d'ammonium à 10%. Sous l'action d'un courant continu (1.75 mA sous 100 volts, en moyenne), il a été facile de caractériser, au bout d'une heure, le nickel dans la branche anodique, à l'aide de la diméthylglyoxime.

Nous avons alors pensé qu'à côté des méthodes de MOUSSERON et ASTRUC, il y avait place pour une gravimétrie du calcium attendu que le complexe ci-dessus renferme rigoureusement un atome de nickel pour un atome de calcium et que le nickel se dose avec une grande précision par électrolyse. De là le mode opératoire suivant:

La précipitation s'effectue en suivant rigoureusement les indications d'ASTRUC et MOUSSERON. Le précipité est versé sur un filtre en verre fritté No. 3; on le lave 2 fois avec de l'acétone à 20%, puis, une fois, avec le mélange alcool-éther I/I. Le précipité est alors dissous sur filtre, à chaud, dans l'eau acétique et la solution obtenue, additionnée d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque, soumise à l'électrolyse (0.5 ampère sous 4 volts).

Un exemple de dosage fournit:

Calculé: 0.0732 g de nickel Trouvé: 0.0720 g de nickel.

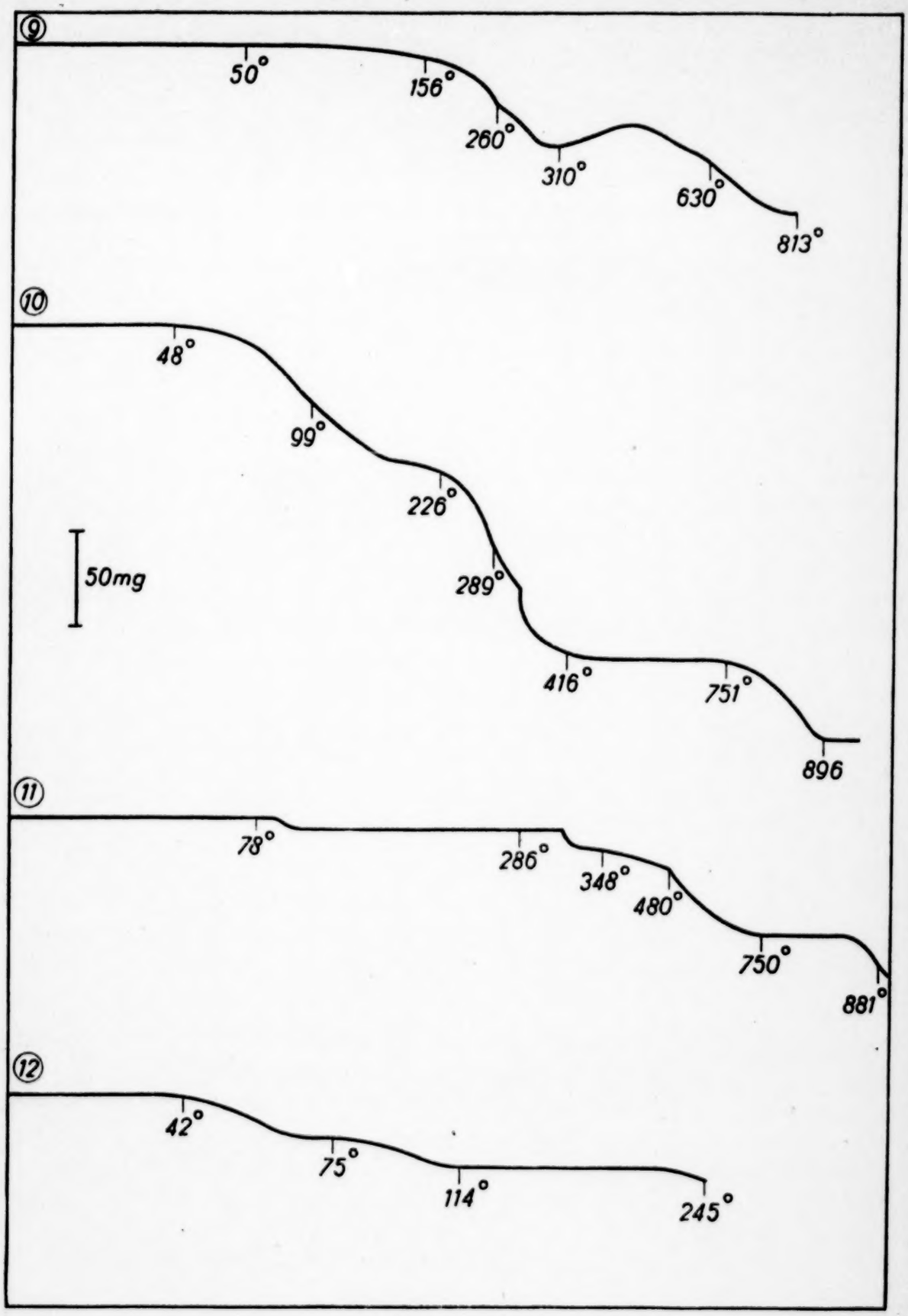
Cependant, nous montrerons ailleurs que cette technique ne convient pas, si le calcium est mélangé de magnésium.

I. TARTRATE

Le précipité rencontré couramment en analyse a la formule $(CO_2\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO_2)\ Ca.4H_2O$; il se forme en traitant la solution légèrement acétique de chlorure de calcium par une solution à 10% d'acétate de sodium et une solution à 10% d'acide *d*-tartrique. Après lavage à l'eau froide, le précipité est séché.

La courbe de chauffage (Fig. 10) est assez compliquée, tout au moins dans sa partie médiane. Jusqu'à 99°, deux molécules d'eau s'échappent; ensuite, les deux

Bibliographie p. 354.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 9. Nickelo-hexanitrite de calcium; Fig. 10. Tartrate de calcium; Fig. 11. Hydroxy-8 quinoléate (oxinate) de calcium; Fig. 12. Picrolonate de calcium

autres se dégagent jusqu'à 226°. Remarquons qu'à partir de 136°, on observe un changement de pente dans la courbe de déshydratation; cela correspond à la formation du corps 4 $C_4H_4O_6Ca.1\ H_2O$. Ce dernier avait déjà été identifié par CHATTERJEE et DHAR[5], à 170°.

Après 226°, le tartrate se décompose suivant un mécanisme qui demande encore de nouvelles recherches. Entre 430° et 750°, nous observons un palier horizontal qui représente, comme nous nous en sommes assurés, le carbonate de calcium. On peut à ce moment faire la pesée; elle est rigoureuse. Si nous nous reportons maintenant à la Fig. 1, nous voyons que le résidu est constitué par l'oxyde de calcium que l'on pèse habituellement, mais il est beaucoup plus simple de passer seulement au carbonate.

J. HYDROXY-8 QUINOLÉATE (OXINATE)

Le précipité de formule $(C_9H_6ON)_2Ca$ se forme en solution ammoniacale de chlorure de calcium à l'aide de la solution alcoolique d'oxine, à 60°. La décomposition a été suivie par chauffage lent (3ème vitesse). Le palier horizontal (Fig. 11) compris entre 90° et 290° correspond à l'oxinate anhydre qui pourra être maintenu entre ces deux températures avant pesée. A partir de 300°, nous observons la destruction progressive du noyau quinoléique avant d'aboutir à l'oxyde de calcium. Les singularités de la partie finale de la courbe n'ont pas été interprétées.

K. PICROLONATE

Le précipité jaune de formule $(C_{10}H_7O_5N_4)_2Ca.7H_2O$ se forme au cours d'une nuit, après traitement d'une solution aqueuse chaude d'acide picrolonique* et d'une solution chaude légèrement ammoniacale de chlorure de calcium. On écrit habituellement la formule avec 8 H_2O, cependant, la lecture de la courbe enregistrée (Fig. 12) n'en accuse que 7 et nous sommes d'accord en cela avec ROBINSON et SCOTT[6].

La pesée se fait habituellement à la température ordinaire, après passage d'un courant d'air sec débarrassé de poussières, sur le précipité maintenu dans le filtre. Un tel mode opératoire n'est valable en toute rigueur que jusqu'à 30°. De cette température et jusqu'à 114°, s'échappent les molécules d'eau. De 114° à 200°, nous observons un palier horizontal tout au moins par chauffage lent et correspondant sans doute au produit anhydre, quoique souillé de charbon, de sorte qu'il n'est pas indiqué de faire la pesée après chauffage entre ces deux températures.

* Dû à la courtoisie de M. le Prof. P. E. WENGER qui trouvera ici l'expression de nos remerciements.

Bibliographie p. 354.

RÉSUMÉ

En vue de fixer les meilleures conditions de température dans lesquelles l'analyste doit se placer pour la pesée à poids constant des précipités contenant du *calcium*, les auteurs font une étude détaillée des courbes de pyrolyse qu'ils ont enregistrées à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD. Le travail porte sur l'oxalate, le carbonate, l'oxyde, le sulfate précipité et le gypse, le fluorure, l'iodate, l'arséniate, le molybdate, le tungstate, le nickelo-hexanitrite, le tartrate, l'hydroxy-8 quinoléate et le picrolonate.

Ils fournissent une méthode rapide d'analyse du sulfate et du carbonate de calcium dans le gypse, une nouvelle gravimétrie du calcium par électrolyse du nickelo-hexanitrite de calcium-potassium dont ils ont complété la formule structurale. Ils proposent enfin, dans le cas de la précipitation du calcium sous forme de tartrate de faire la pesée en carbonate plutôt qu'en oxyde.

SUMMARY

With the object of determining the best conditions of temperature to be used by the analyst for weighing to constant weight precipitates containing calcium, the authors made a detailed study of the curves of pyrolysis which they have recorded by means of the CHEVENARD thermobalance. The following were studied: oxalate, carbonate, oxide, precipitated sulphate and gypsum, fluoride, iodate, arsenate, molybdate, tungstate, nickel-hexanitrite, tartrate, 8-hydroxyquinolate, and picrolonate. They suggest a rapid method for the analysis of the sulphate and carbonate of calcium in gypsum, a new gravimetric determination by electrolysis of nickel-hexanitrite of calcium-potassium, of which the structural formula has been established. Finally, they recommend, in the case of precipitation of calcium as the tartrate, weighing as carbonate rather than oxide.

ZUSAMMENFASSUNG

Um die besten Temperaturbedingungen zu fixieren, deren sich der analytische Chemiker bei der Wägung mit konstantem Gewicht von Calcium-haltenden Niederschlägen bedienen muss, unternehmen die Verfasser eine detaillierte Untersuchung der Pyrolysekurven, die sie mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD registrierten. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf das Oxalat, das Karbonat, das Oxyd, das präzipitierte Sulfat und den Gips, das Fluorid, Jodat, Arsenat, Molybdat, Wolframat, das Nickelohexanitrit, das Tartrat, das 8-Hydroxychinolat und das Pikrolonat. Sie teilen eine schnelle Analysemethode für Calciumsulfat und -karbonat im Gips mit, sowie eine neue gravimetrische Calciumbestimmung durch Elektrolyse des Calcium-Kalium-nickelohexanitrits, dessen Strukturformel sie komplettierten. Schliesslich schlagen sie vor, beim Niederschlagen des Calciums als Tartrat die Wägungen lieber als Karbonat dann als Oxyd auszuführen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. JOLIBOIS, H. LEFÈVRE, *Compt. rend.*, 176 (1923) 1317.
[2] RAMMELSBERG, *Poggendorff's Ann.*, 44 (1838) 577.
[3] A. ASTRUC ET M. MOUSSERON, *Compt. rend.*, 190 (1930) 1556.
[4] C. DUVAL, *Bull. soc. chim.*, 5 (1938) 1020.
[5] CHATTERJEE ET DHAR, *J. Phys. Ch.*, 28 (1924) 1023.
[6] P. L. ROBINSON ET W. E. SCOTT, *Z. anal. Ch.*, 88 (1932) 417.

Reçu le 30 Juin 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

III. DOSAGE DU STRONTIUM*

par

MLLE SIMONNE PELTIER ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

En appliquant la technique indiquée dans le premier mémoire de cette série[1], nous avons examiné la pyrolyse des composés suivants du strontium qui ont été proposés à des fins gravimétriques:

Sulfate	Carbonate
Fluorure	Chromate
Iodate	Oxalate
Arséniate	Tartrate

A. SULFATE

La précipitation du sulfate SO_4Sr s'effectue par la méthode de FRESENIUS, en traitant le chlorure de strontium par l'acide sulfurique et l'éthanol, puis, laissant déposer pendant 12 heures. Le précipité, lavé avec l'alcool, a donné une courbe de pyrolyse représentée par la Fig. 1.

La pesée peut être effectuée après avoir maintenu le précipité entre 100° et 300°. Dès cette température, apparaît une perte de poids peu sensible mais mesurable qui correspond à la dissociation et au dégagement d'anhydride sulfurique. A 884°, terme ultime de notre expérience, la perte de poids est 5.3 mg sur 476.1 mg, contrôlée d'ailleurs par pesée directe du creuset avant et après l'expérience sur une balance au 1/100 mg. La dissociation se manifeste donc bien avant la température conventionelle du "rouge blanc".

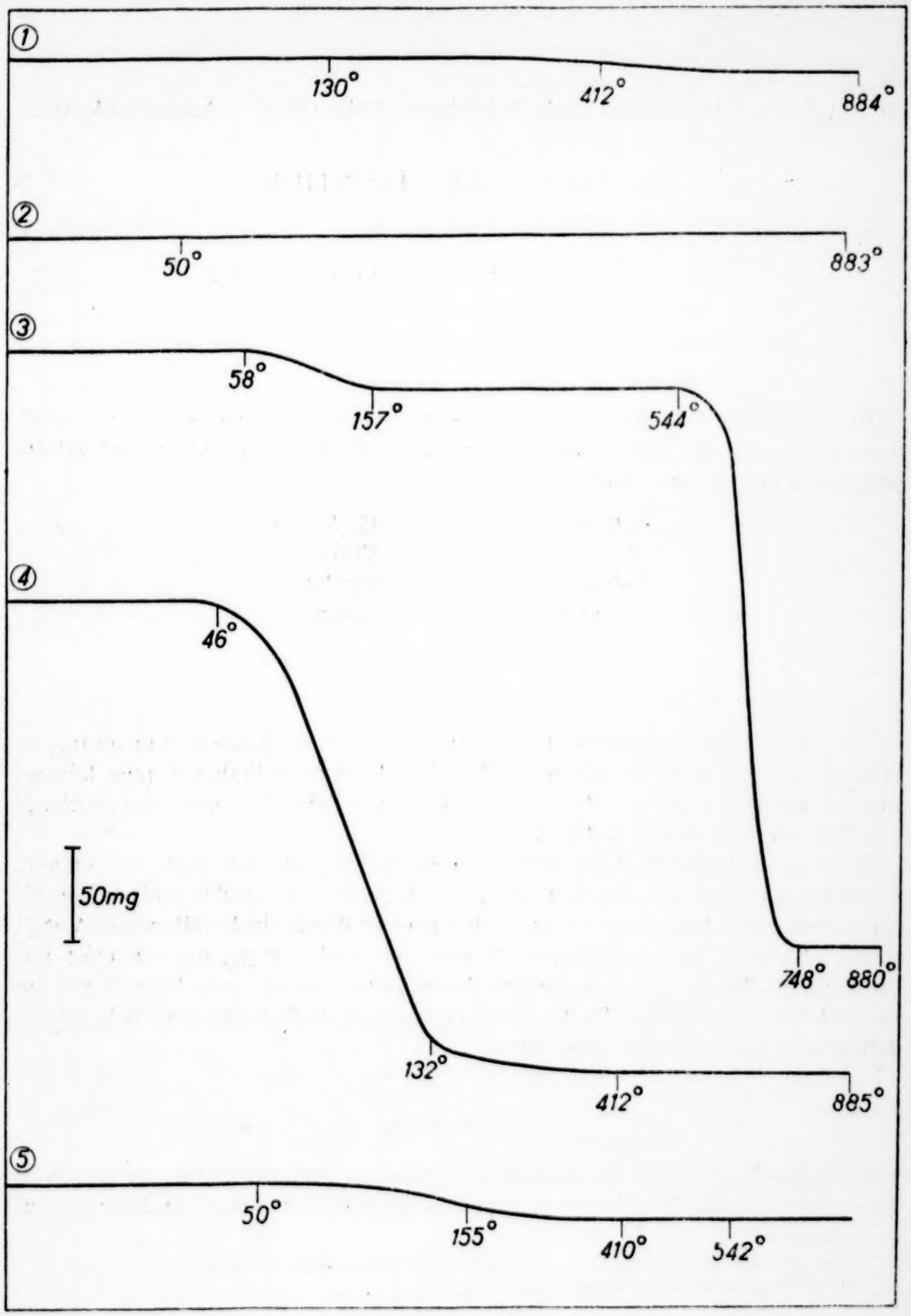
B. FLUORURE

La méthode par pesée du fluorure F_2Sr est peu employée car on lui préfère la volumétrie à l'aide du chlorure ferrique. Le précipité est obtenu en décomposant

---

* Pour II, voir: S. PELTIER ET CL. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 1 (1947) 345.

[1] CL. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 1 (1947) 355.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 1. Sulfate de strontium; Fig. 2. Fluorure de strontium; Fig. 3. Iodate de strontium; Fig. 4. Arséniate de strontium; Fig. 5. Carbonate de strontium

le chlorure de strontium avec le fluorure de potassium, puis, il est lavé avec l'eau.

La courbe, ou plutôt, la droite enregistrée avec ce précipité (Fig. 2) jusqu'à 949° laisse l'opérateur libre de choisir la température de calcination. Le creuset de porcelaine n'a pas varié d'un dixième de milligramme (sur 583.4 mg) pendant l'opération.

C. IODATE

Comme dans le cas du calcium, l'iodate $(IO_3)_2Sr$, précipité par action de l'acide iodique sur le chlorure de strontium, est un mélange de produit anhydre et de monohydrate.

La courbe tracée (Fig. 3) montre que le produit est parfaitement anhydre à 157°. On peut le peser sous cette forme jusqu'à 600°. A cette température commence la transformation en paraperiodate avec dégagement sensible de vapeurs d'iode à 677°. A 748°, la réaction

$$5\ (IO_3)_2Sr \rightarrow (IO_6)_2Sr_5 + 4\ I_2 + 9\ O_2$$

est achevée; le paraperiodate est jaune, à peine rougeâtre. Comme son palier est rigoureusement horizontal, on voit qu'on peut faire la pesée sous cette forme. La transformation est rigoureusement quantitative. L'erreur relative est 1/256 dans le cas de cette courbe pour un poids résiduel de 174.5 mg.

D. ARSÉNIATE

L'arséniate monosodique fournit avec le chlorure de strontium un précipité de formule $AsO_4HSr \cdot H_2O$ qui perd son eau d'humidité et de cristallisation sans discontinuité (Fig. 4) entre 35° et 132°. A cette température, le changement de pente de la courbe traduit le commencement de la réaction de dissociation:

$$2\ AsO_4HSr \rightarrow H_2O + As_2O_7Sr_2$$

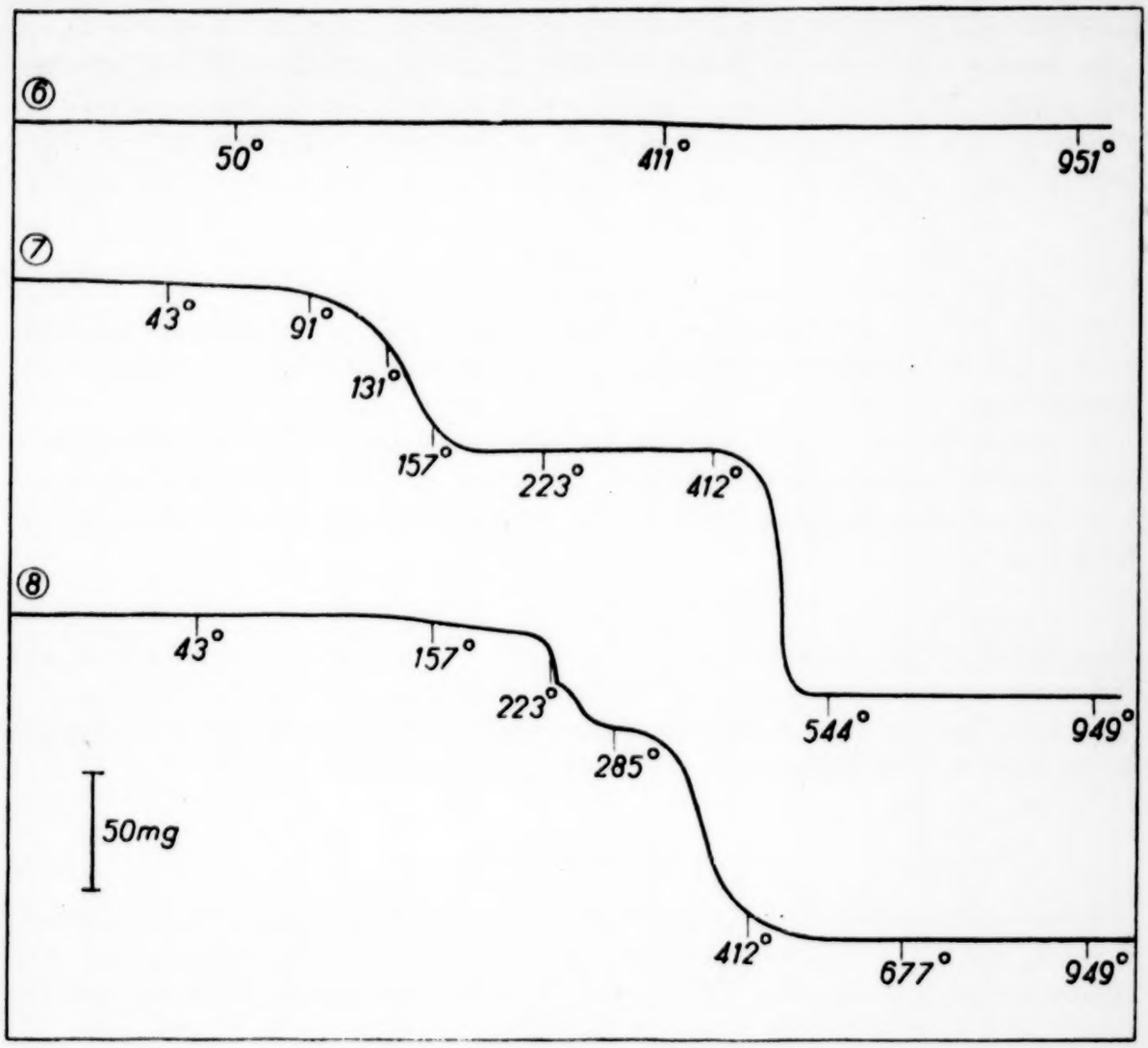
qui s'achève à 412°. Le pyroarséniate est stable de cette température au point extrême de notre expérience: 951°.

E. CARBONATE

Le produit CO_3Sr précipité par action du carbonate d'ammonium sur le chlorure de strontium n'acquiert son poids constant que vers 410° (Fig. 5). Il est alors stable de cette température à 1100°. La construction de notre four ne nous a pas permis d'atteindre quantitativement l'oxyde de strontium.

F. CHROMATE

Ce sel est précipité, à froid, au contact d'alcool à 50 %, à l'aide du bichromate de potassium et du chlorure de strontium. Comme celui de baryum, il se dissocie



Courbes de pyrolyse:
Fig. 6. Chromate de strontium; Fig. 7. Oxalate de strontium; Fig. 8. Tartrate de strontium

légèrement quand on le chauffe. La perte, peu sensible à 400°, atteint 4 mg sur 338 mg à 951° (Fig. 6). Le produit ne change pas de couleur par refroidissement. Nous conseillons de faire la dessication entre 100° et 400°.

G. OXALATE

Le monohydrate $C_2O_4Sr \cdot H_2O$ se forme en milieu acétique, en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse à 10 % d'oxalate de potassium à une solution bouillante de chlorure de strontium. La courbe tracée (Fig. 7) est en désaccord avec les données de WINKLER[1] qui fixe 132° pour la température de déshydratation.

Le monohydrate ne peut être recommandé *pour aucune température*. Il commence

[1] *Angew. Ch.*, 31 (1918) 80.

à se déshydrater à 43°. A 131°, il est en pleine évolution. La molécule d'eau a complètement disparu à 177°. L'oxalate anhydre peut être pesé après maintien entre cette température et 400°. La dissociation en oxyde de carbone et carbonate n'est pas instantanée comme celle de l'oxalate de calcium. Elle se manifeste entre 400° et 520°. A partir de cette température et jusqu'à 1100°, nous retombons sur le palier rigoureusement horizontal du carbonate.

H. TARTRATE

Quoique le tétrahydrate existe, le sel précipité par l'acide tartrique et le chlorure de strontium, en milieu acétique, est le *monohydrate* $C_4H_4O_6Sr \cdot H_2O$. La courbe de pyrolyse (Fig. 8) montre que l'eau de cristallisation n'est complètement évacuée qu'à 200°, température à laquelle commence la dissociation du radical tartrique. Le poids constant est atteint à 810° par transformation en carbonate. Cette méthode de dosage est donc peu intéressante dans le cas du strontium.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les auteurs ont tracé la courbe de pyrolyse des composés suivants du *strontium*: sulfate, fluorure, iodate, arséniate, carbonate, chromate, oxalate et tartrate. Ils ont précisé les températures commençantes de dissociation du sulfate et du chromate. Ils préconisent comme excellentes les pesées du strontium sous forme d'iodate et de paraperiodate.

SUMMARY

By means of the CHEVENARD thermobalance, the authors have traced the curve of pyrolysis of the following strontium compounds: sulphate, fluoride, iodate, arsenate, carbonate, chromate, oxalate and tartrate. They have determined the temperatures at which the dissociation of the sulphate and chromate begins to occur. They recommend as excellent the weighing of strontium in the form of the iodate and para periodate.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD verfolgten die Verfasser die Pyrolysekurve folgender Strontiumverbindungen: Sulfat, Fluorid, Jodat, Arsenat, Karbonat, Chromat, Oxalat und Tartrat. Sie präzisierten die Beginntemperaturen der Dissoziation des Sulfats und Chromats. Sie erklären, dass die Strontiumwägungen als Jodat und Paraperjodat hervorragend sind.

Reçu le 5 Juillet 1947

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

IV. DOSAGE DU BARYUM*

par

MLLE SIMONNE PELTIER ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Continuant l'étude amorcée dans le premier mémoire de cette série[1], nous avons examiné la pyrolyse des composés suivants du baryum qui ont été proposés à des fins gravimétriques:

Sulfate	Chromate
Iodate	Oxalate.
Carbonate	

A. SULFATE

Cette forme si connue de dosage par pesée de SO_4Ba fut étudiée avec beaucoup de soin en raison des contradictions fournies dans la documentation sur les quantités de substances adsorbées. Le précipité est formé à partir du chlorure de baryum en solution aqueuse, bouillante, additionnée d'acide chlorhydrique 2N, puis, d'acide sulfurique 0.05N, tout en remuant énergiquement.

La courbe de chauffage (Fig. 1) réalisée sur le précipité séché à l'air préalablement, à 25°, montre une partie horizontale jusqu'à 158°. De cette température, et jusqu'à 950°, on observe une perte de poids globale de 2.8 % représentée par l'eau et l'acide chlorhydrique adsorbés. Voici d'ailleurs exprimée cette perte pour trois températures:

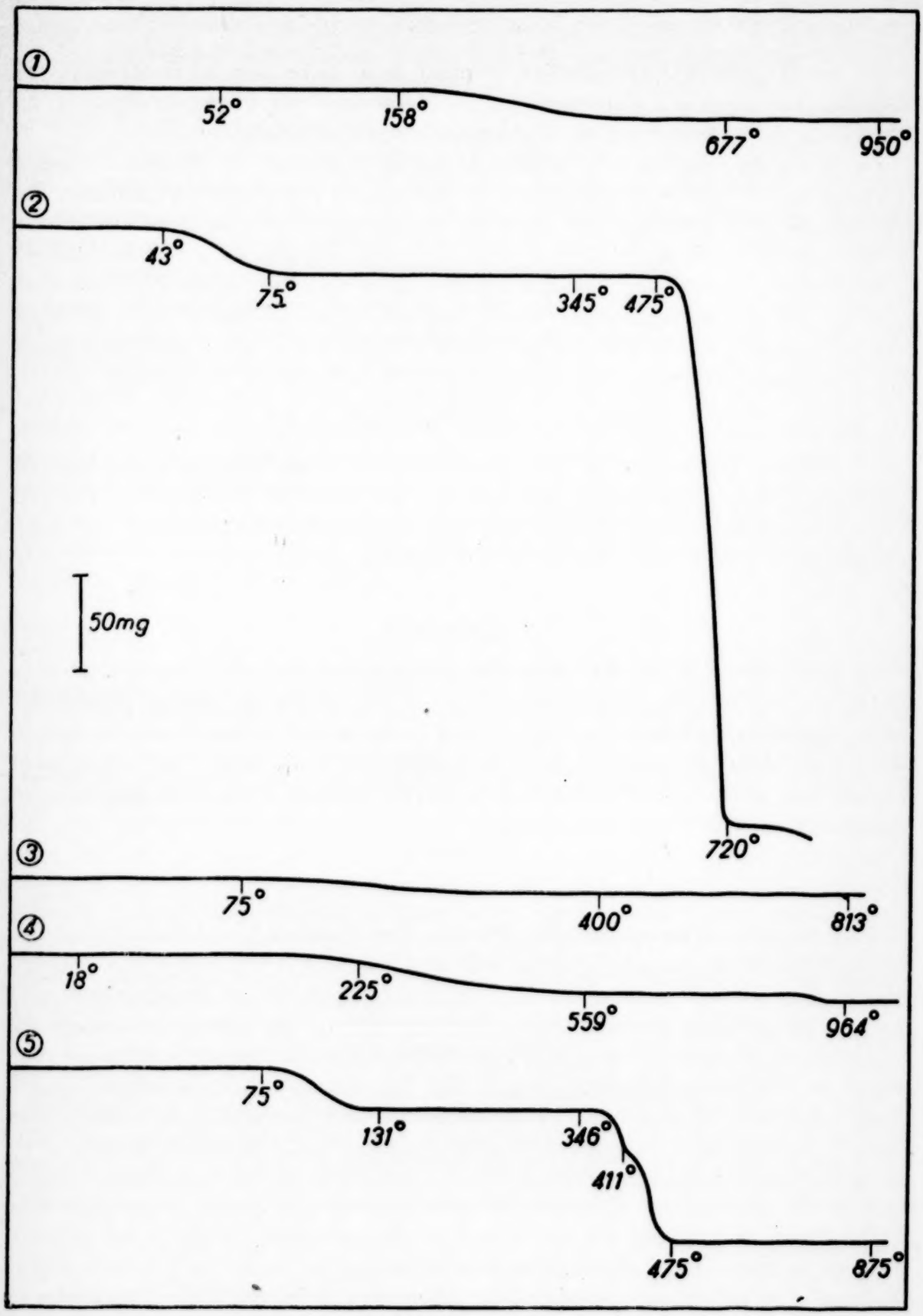
300°	500°	900°
0.8 %	2 %	2.6 %

Rigoureusement parlant, c'est seulement entre 950° et 1200° qu'il faudrait effectuer la calcination, mais, pratiquement, le palier correspondant au sulfate devient sensiblement horizontal à partir de 780°. D'ailleurs, quelques traités modernes de chimie analytique proposent la température de 800°.

---

* Pour III, voir: S. PELTIER et CL. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 1 (1947) 355.

[1] CL. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 1 (1947) 341.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 1. Sulfate de baryum; Fig. 2. Iodate de baryum; Fig. 3. Carbonate de baryum; Fig. 4. Chromate de baryum; Fig. 5. Oxalate de baryum

B. IODATE

Le sel $(IO_3)_2Ba.H_2O$ précipite rapidement et se filtre bien en neutralisant la solution barytique par l'ammoniaque et la traitant par un excès d'iodate de potassium. Habituellement, on termine le dosage par iodométrie.

La courbe de pyrolyse représentée par la Fig. 2 présente de grandes analogies avec celles des iodates de strontium et de calcium précédemment publiées. La déshydratation commence à 43°, présente un changement de courbure à 76°, c'est-à-dire lorsque les $^3/_4$ de l'eau de cristallisation ont disparu. La perte du reste de l'eau (c'est-à-dire, en somme, la déshydratation du corps 4 $(IO_3)_2Ba.H_2O$ que nous n'avons jamais vu signalé) s'effectue beaucoup plus paresseusement et n'est vraiment terminée qu'à 320°. De 320° à 476°, se présente le palier quasi-horizontal relatif à l'iodate anhydre, puis, la réaction de RAMMELSBERG se manifeste

$$5\ (IO_3)_2Ba \rightarrow (IO_6)_2Ba_5 + 9\ O_2 + 4\ I_2$$

avec violence, notamment à 610°, pour s'achever à 720°. Le paraperiodate de baryum est blanc; il est stable dans un tout petit domaine; déjà à 746°, il perd de l'oxygène en quantité pondérable. Nous ne conseillons de doser gravimétriquement le baryum ni sous forme d'iodate ni sous forme de paraperiodate.

C. CARBONATE

La précipitation du sel CO_3Ba est effectuée avec le carbonate d'ammonium sans excès. La Fig. 3 se rapporte à celle de nos pyrolyses sur un produit légèrement humide pour connaître jusqu'à quel point ce carbonate retient l'eau. En fait, à 400°, cette déshydratation s'achève pratiquement, mais de 400° à 600°, il perd encore 2 mg d'eau sur 481 mg de carbonate réel. De 600° à 1000°, on peut faire la calcination en vue d'une pesée correcte.

D. CHROMATE

La précipitation du sel CrO_4Ba s'effectue dans l'action du chlorure de baryum sur le chromate de sodium. En raison des singularités de la courbe obtenue (Fig 4), nous avons étudié le comportement d'un précipité anhydre séché préalablement à l'air, à 20° pendant plusieurs jours. Certains auteurs conseillent de calciner au rouge blanc, d'autres, de ne pas dépasser 180°. En toute rigueur, le corps ne conserve la formule CrO_4Ba que jusqu'à 60°. En continuant le chauffage jusqu'à 1015°, on aboutit à un mélange manifeste de chromate jaune et d'oxyde de chrome vert Cr_2O_3. La courbe présente deux paliers horizontaux bien reproductibles mais ne correspondant à aucun composé défini. L'amplitude de ces variations est faible puisque la perte totale d'oxygène n'atteint pas 1 % à 1015°. Ainsi, pour une prise d'essai de 1720 mg (choisie intentionnellement forte), la perte est 18.1 mg (accord complet entre l'enregistrement direct et la pesée sur la semi-microbalance). Ces paliers qui correspondent, selon nous, à des réactions d'équilibre, se

manifestent, le premier de 530° à 790°, le second à partir de 930°. Ces phénomènes de dissociation sont donc beaucoup plus marqués que dans le cas du chromate de strontium.

E. OXALATE

L'oxalate de baryum précipité à l'ébullition avec une solution saturée d'oxalate d'ammonium, en présence d'alcool, ne retient qu'une demi-molécule d'eau de cristallisation et non une molécule. ANGELESCU[1] conseille le séchage à 70°, tandis que DIAZ-VILLAMIL[2] suggère 250°. Ces deux auteurs peuvent avoir raison à condition de connaître exactement la formule du corps pesé. La courbe (Fig. 5) nous renseigne à ce sujet. Le monohydrate est stable jusqu'à 76°. La demi-molécule d'eau disparaît de 76° à 110°.

De cette température à 346°, nous rencontrons un palier rigoureusement horizontal, domaine de l'oxalate anhydre. Alors commence le départ d'oxyde de carbone avec un ressaut à 411°. Le carbonate de baryum est complètement formé à 476° où commence un nouveau palier horizontal. Nos résultats numériques nous montrent que la pesée du baryum sous forme de carbonate est plus exacte lorsqu'on prépare ce corps par destruction de l'oxalate plutôt que par précipitation directe à l'aide du carbonate d'ammonium.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié, à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, le comportement sous l'action de la chaleur des sels insolubles suivants de *baryum*: sulfate, iodate, carbonate, chromate et oxalate. Leur attention s'est portée plus particulièrement sur le comportement du sulfate et du chromate qui constituent la forme la plus courante de dosage du baryum. Par de nombreux enregistrements photographiques, ils trouvent une concordance remarquable avec les pesées faites directement, mais d'une manière discontinue, sur une semi-micro-balance.

SUMMARY

The authors have studied by means of the CHEVENARD thermobalance the behaviour in the action of heat of the following insoluble barium salts: sulphate, iodate, carbonate, chromate and oxalate. They paid particular attention to the behaviour of the sulphate and chromate, which are the forms usually employed for the determination of barium. By numerous photographic recordings they found a remarkable agreement with weighings made directly, but discontinuously, on a semi-micro balance.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD das Verhalten unter Wärmeeinwirkung der folgenden unlöslischen Bariumsalze: Sulfat, Jodat, Karbonat, Chromat und Oxalat. Ihre Aufmerksamkeit richtete sich noch besonders auf das Verhalten des Sulfats und Chromats, die die gangbarste Form der Bariumbestimmung darstellen. Durch zahlreiche fotografische Registrierungen finden sie eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den direkten, aber diskontinuierlichen auf einer Semi-Mikrowage ausgeführten Wägungen.

Reçu le 5 Juillet 1947

[1] *Bl. Soc. Romania*, 5 (1923) 12.
[2] *An. Espań.*, 34 (1936) 580.

SEMI-QUANTITATIVE SPOT-TEST ANALYSIS OF 18/8 Cr-Ni STEELS

by

A. CLAEYS AND J. GILLIS

Laboratory of Analytical Chemistry, University of Ghent (Belgium)

Summary of an article presented to the Royal Academy of Sciences of Belgium (September 1946). With the permission of the "Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België".

I. PRINCIPLE OF THE METHOD AND TYPES OF TESTED STEELS

It is often necessary to distinguish the various types of the kinds of steel by means of simple experiments, carried out on the actual work-piece itself, as, for example, in the case of autogeneous welding. By drop-analysis one can detect the important elements and try to estimate their relative amounts. The accuracy to be reached in this kind of work need not to be very high, since it is mostly only a question of finding out the type to which a given material belongs. Carrying out an ordinary chemical analysis of the sample in the laboratory would demand far too much time and labour. For that reason we shall explain here a method, by which, with simple means, an analysis can be carried out on the work-piece itself, without causing any damage to it.

We have had recourse to the reactions of the drop-analysis, more in particular to those, published in the "Deuxième Rapport"[1] of the "Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux", and we have based our work on the concentration limit of these reactions to find out the amount to which the element in question was present in the sample under examination. To this end, a drop of a suitable solvent was applied to the kind of steel concerned, and allowed to have its effect; the solution formed was then removed and diluted to known degrees. The reactions were then carried out successively with the various dilutions, until that concentration was reached, where reaction no longer took place. From this concentration we can, further, compute an estimate of the amount present of the element; this is still better achieved by means of standardising curves, properly determined with a view to the kind of analysis applied. In this way we have, in our opinion, succeeded in giving recipes from which a rough evaluation can fairly simply be made of certain elements present in the 18/8 Cr–Ni steels, which, nevertheless, allow one to ascertain the type of steel concerned with sufficient certainty. In view of the weldability of these kinds of steel, these recipes are of

References p. 370.

practical importance. By our method we are able to reach more reliable results than those published by other authors[2,3,4]. We must accentuate here, however, that we have strictly confined ourselves to the 18/8 steels of which the types are given in Table I.

TABLE I
DIFFERENT TYPES OF THE 18/8 STEELS

Types	% Cr	% Ni	% Mn	% Ti	% Mo	Observations
I	18	8	0.4	—	—	not weldable
II	18	8	0.4	0.3–0.7	—	weldable
III	18	8	0.4	0.3–0.7	1–1.5	weldable, austenitic str.
IV	18	8	0.4	0.3–0.7	2–2.7	weldable, double struct.
V	18	8	1.5–2	0.3–0.7	2–2.7	weldable, austenitic str.

II. ATTACKING THE SAMPLE AND PREPARATION OF THE DILUTIONS

The steel-surface is cleaned with sandpaper and attacked by aqua regia, as this is the only acid capable of dissolving an 18/8 steel in a short time. In order to work always under the same conditions, we use 0.05 ml of acid for 1 cm^2 steel-surface.

This method is not distinguished by the use of completely new reactions or reagents, since we based ourselves on the procedures mentioned in the "IIème Rapport". Only the method of estimating is new: we do not point out the semi-quantitative composition by the intensity of a coloration, but by determining the concentration-limit. To this end, the solution, obtained after attacking the steel-surface by aqua regia, is removed with a small pipet, and a series of known dilutions are prepared. With these, we check the extent to which the reaction on a certain element is positive.

It is now possible to plot the negative exponent of the dilution against the percentage of the element. First, this method is applied to a series of steels of various composition from which the concentration is known. With the results obtained, it is possible to draw a curve, giving the relation between concentration-limit and percentage. This must be used afterwards to deduce the concentration of that element in a steel of still unknown concentration, by simply determining the concentration-limit in the same way as for these comparison-steels. When this curve is drawn once for all, we can eliminate comparison-steels during the investigation, on condition that the same method always be used.

III. ESTIMATE OF CHROMIUM

By carrying out the reaction with diphenylcarbazid, benzidin, chromotropic

References p. 370.

acid and hydrogen peroxide, we found that the last mentioned reagent was the best. This is a reaction with Cr^{VI}, which we can easily obtain from Cr^{III} by using Na_2O_2.

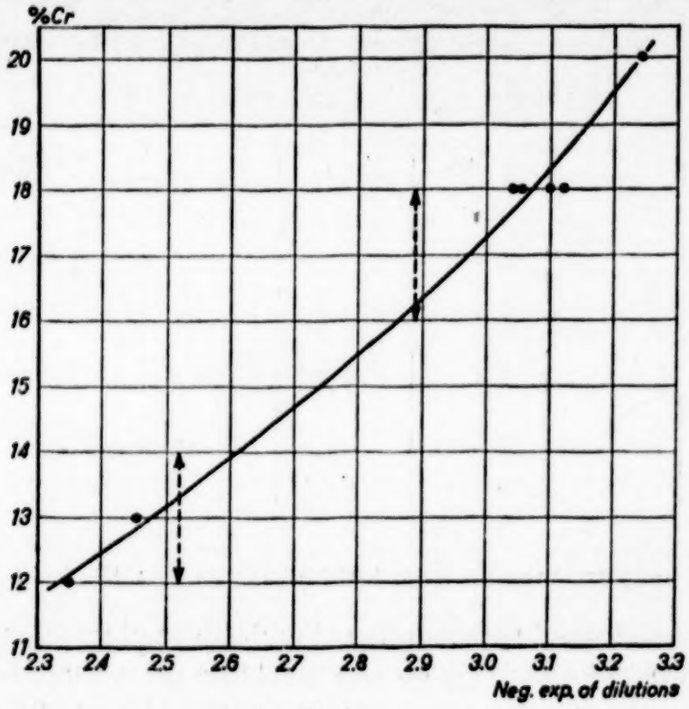


Fig. 1

Procedure

10 drops of the dilution are brought into a micro-test-tube and treated with some grains of Na_2O_2. After centrifugation, a yellow solution points already to the presence of Cr. 1 drop of the clear solution is placed on the drop-plate and 1 drop of the reagent (HCl $4N$ /H_2O_2 4 %, 1:1) is added. In the presence of chromates, a blue colour appears. When too much Na_2O_2 is added, it becomes necessary to use a stronger acid solution.

Results

In the Tables II, III, IV and V, intermediate values are given.

TABLE II (See Fig. 1)

Steel	% Cr	Neg. exp. of dilution	Steel	% Cr	Neg. exp. of dilution
CrZ	12	2.35	HV1	18	3.05
2002	13	2.46	HV3	18	3.06
HR2	12–14	2.52	HV6	18	3.11
HR3	16–18	2.90	NS20P	18	3.13
			HV7	20	3.25

References p. 370.

IV. ESTIMATE OF NICKEL

We found that the reaction with dimethylglyoxim was better than the reaction with rubeanic acid, inasmuch as interferences could be reduced to a minimum. We use impregnated dimethylglyoxim-paper, obtained by immersing filter-paper in a 1 % alcoholic dimethylglyoxim-solution, and drying it afterwards in the air at room temperature.

Since an ammoniacal solution gives a brown colour in the presence of Fe, we add phosphoric acid in order to remove this interference.

Procedure

1 drop of the dilution is placed on the dimethylglyoxim-paper and this is put in an ammoniacal phosphoric-acid solution (5 ml 25 % H_3PO_4 and 10 ml NH_3 10 *N*). After a short time, the paper is taken out of the solution and is dried in the air at room temperature. A pink colour indicates the presence of Ni.

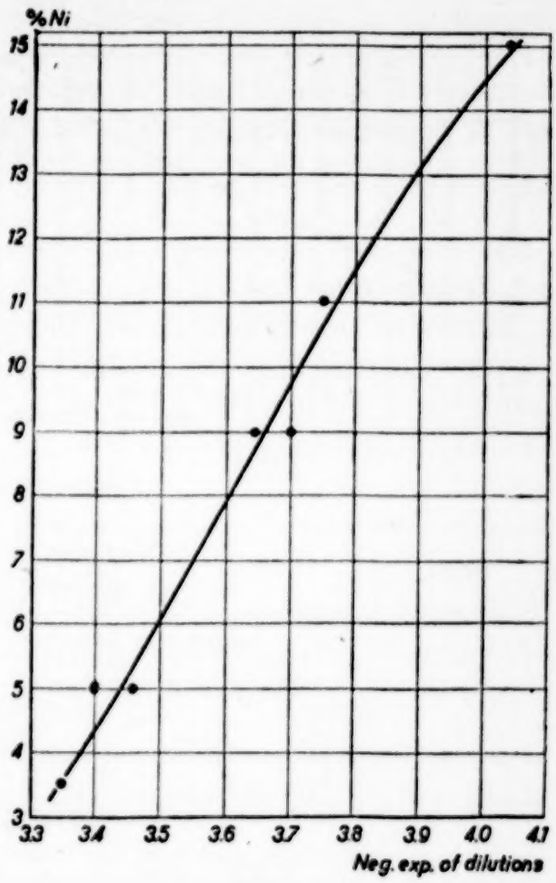


Fig. 2

Results

TABLE III (See Fig. 2)

Steel	% Ni	Neg. exp. of dilution	Steel	% Ni	Neg. exp. of dilution
HL3	3.5	3.35	HV1	9	3.65
CNL	5	3.40	HV6	9	3.70
HL5C	5	3.46	HV3	11	3.76
			HV7	15	4.05

V. ESTIMATE OF MOLYBDENUM

The method, in which potassiumxanthate was used, seemed better than the one with $SnCl_2$ and KSCN: with the latter reaction observations of the concentration-limit turned out to be difficult, while potassiumxanthate gave good results when working on filter-paper with solid reagent.

References p. 370.

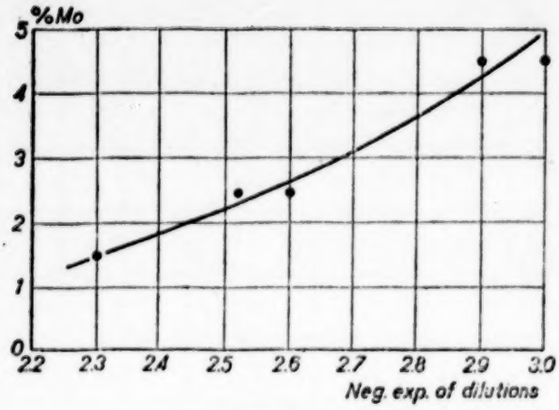


Fig. 3

Procedure

The solution is treated with solid Na_2O_2 just as in the case of Cr, and centrifuged. 1 drop of the clear solution is applied to a piece of filter-paper: in the centre of the humid spot, a grain of potassiumxanthate is placed, and a drop of HCl 4*N* is added. If Mo is present, a violet colour appears.

Results

TABLE IV (See Fig. 3)

Steel	% Mo	Neg. exp. of dilution	Steel	% Mo	Neg. exp. of dilution
V8AS	1.5	2.30	FMB	2.5	2.60
V4AS	2.5	2.52	HV7	4.5	3.00
			HV9	4.5	2.90

VI. ESTIMATE OF MANGANESE

As it was impossible to detect Mn directly in the dilutions, we had to carry out a separation with ZnO.

Procedure

To 10 drops of the dilution, the same quantity of a ZnO-milk is added; the whole is well mixed and centrifuged.

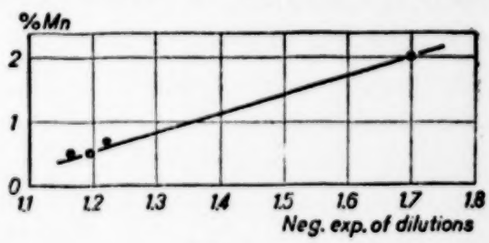


Fig. 4

First, 1 drop of the clear solution is applied to the drop-plate, with 1 drop HNO_3 1*N*; then, some solid $K_2S_2O_8$ and a drop of 5 % $AgNO_3$. After some time, a rose-violet colour appears, which indicates the presence of Mn.

Results

TABLE V (See Fig. 4)

Steel	% Mn	Neg. exp. of dilution	Steel	% Mn	Neg. exp. of dilution
FMB	0.5	1.19	E 79	0.7	1.22
V2AN	0.5	1.16	E 68	2	1.70
V2AS	0.5	1.19	V4AS	0.5	1.16

References p. 370.

VII. ESTIMATE OF TITANIUM

It is necessary to use a special method, on the one hand to dissolve the small quantities of Ti, and on the other hand to minimize the interfering colour of Fe- and Cr-salts.

Procedure

With a micro-burner, we heat the region round the attacked surface, until the the solution on the steel-surface is evaporated. When this surface is cooled, a 0.5 *N* HNO_3 solution is added, and after some minutes, removed with filter-paper. Then 2 or 3 drops of H_2SO_4 35*N* are applied to this surface. After 10 minutes, a drop of this solution is put on the drop-plate, and some solid chromotropic acid is added. A violet colour indicates the presence of Ti.

Results

The reaction on the steel NS (0.3 % Ti) and the steel UR (0.4 % Ti) is negative. With the steel HV6 (0.7 % Ti), we have a positive reaction.

SUMMARY

We used a method for attacking only the surface of the steel, to make the dilutions and to check how far the reaction on a certain element is positive.

By drawing once for all a curve, showing the relation between percentage and concentration-limit, the use of comparison-steels during the investigation is eliminated.

It is sufficient to attack the steel-surface twice: The first solution is removed with a small pipet and dilutions in known proportions are made: one half of these dilutions is treated with solid Na_2O_2, centrifuged and used for the detection of Cr and Mo; one drop of the other half is used for the determination of Ni, and the rest treated with ZnO to make certain of the presence of Mn. The other solution is evaporated on the steel-surface itself and then used to determine Ti.

The results prove the possibility:

1. to identify an 18/8 steel, only by the determination of the concentration-limit of the reaction on Cr and Ni, and by the estimate of the percentages of these elements by means of the curve.
2. to classify that 18/8 steel according to definite types (Table I) by determining in the same way the percentage of Mo and Mn, and by checking whether the reaction on Ti is positive or negative.

With this method, we can give, with satisfactory accuracy, a semi-quantitative estimate of these special steels.

RÉSUMÉ

Nous avons mis au point une méthode pour l'analyse semi-quantitative des aciers spéciaux, d'une haute teneur en Cr et Ni.

La méthode adoptée est la suivante: après l'attaque, au moyen de quelques gouttes d'eau régale, de la surface nettoyée de l'acier, nous préparons une série de dilutions, qui servent à déterminer la limite de concentration, c.-à-d. la dilution à laquelle une réaction reste encore positive.

En déterminant, d'une part, cette limite de concentration, et en connaissant, d'autre part, la concentration de cet élément (pour des aciers étalons), nous pouvons construire d'abord

References p. 370.

une courbe, qui servira ensuite à déterminer la concentration de l'élément en question dans des aciers à analyser. Nous éliminons ainsi l'emploi des aciers étalons pendant l'analyse.

Il suffit d'attaquer deux fois la surface: la première solution, enlevée à l'aide d'une petite pipette, est diluée. A une première partie de ces dilutions, nous ajoutons du Na_2O_2 solide afin de déterminer, après centrifugation, le chrome et le molybdène. Une goutte de la seconde partie des dilutions doit servir à rechercher le nickel, tandis qu'on ajoute au restant une suspension d'oxyde de zinc, pour déterminer, de nouveau après centrifugation, la présence du manganèse. La solution provenant de la seconde attaque est évaporée sur la surface même et sert à determiner la présence du titane.

Les résultats obtenus prouvent qu'il est possible non seulement d'identifier un acier au Cr–Ni, mais aussi de classer ces aciers dans un des types susmentionnés (Table I).

Cette méthode convient pour une analyse semi-quantitative de ces aciers spéciaux.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben eine Methode zur semiquantitativen Analyse von Spezialstählen mit hohem Cr- und Ni-gehalt entwickelt.

Die gewählte Methode ist die folgende: Nachdem die gereinigte Stahloberfläche mittels einiger Tropfen Königswasser angegriffen worden ist, bereiten wir eine Reihe Verdünnungen, die zur Bestimmung der Konzentrationsgrenze dient, d.h. der Verdünnung, bei welcher eine Reaktion noch positiv ausfällt.

Dadurch, dass wir einerseits diese Konzentrationsgrenze bestimmen und andererseits die Konzentration des betreffenden Elements (bei Standardstählen) kennen, können wir erst eine Kurve konstruieren, die dann zur Bestimmung des Elements in den zu analysierenden Stählen dient. Auf diese Weise können wir die Anwendung von Standardstählen während der Analyse ausschalten.

Es genügt, die Oberfläche zweimal anzugreifen: Die erste Lösung, die mittels einer kleinen Pipette entnommen wird, wird verdünnt. Zu einem ersten Teil dieser Verdünnungen fügen wir festes Na_2O_2, um nach Zentrifugieren Chrom und Molybdän zu bestimmen. Ein Tropfen eines zweiten Teils der Verdünnungen dient zur Untersuchung auf Nickel, während man an den Rest eine Suspension von Zinkoxyd zufügt, um, wiederum nach Zentrifugieren, die Anwesenheit von Mangan zu bestimmen. Die beim zweiten Angriff erhaltene Lösung wird auf der Oberfläche selbst eingedämpft und dient zum Titannachweis.

Die erhaltenen Resultate beweisen, dass es nicht nur möglich ist, einen Cr-Ni-Stahl zu identifizieren, sondern auch diese Stähle nach den erwähnten Typen zu klassifizieren (Tabelle I).

Diese Methode ist zur semiquantitativen Analyse von diesen Spezialstählen genügend geeignet.

REFERENCES

[1] DEUXIÈME RAPPORT, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, Wepf & Cie, Bâle 1945.

[2] G. THANHEISER UND M. WATERKAMP, Stahlanalyse durch Tüpfelreaktionen am Werkstück, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 15 (1941/42) Heft 3, p. 129.

[3] J. BIRCKEL, Détermination qualitative rapide de quelques éléments constitutifs d'alliages ferreux et d'alliages légers, *Annales de Chimie analytique*, 27 (1945) 3, p. 49.

[4] H. FUCKE UND M. MÖRHLE, Die Anwendung der Tüpfelreaktionen auf Stähle, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 18 (1944) Heft 3/4.

Received February 24th, 1947

LE COMPLEXE PYRAMIDON-TRICHLORURE D'ANTIMOINE

par

CH. LAPIÈRE

Université de Liège (Belgique)

Laboratoire d'analyse des médicaments (Directeur: Prof. C. Stainier

La précipitation des produits à caractère alcaloïdique par les sels métalliques n'est pas une chose nouvelle. Le chlorure mercurique est utilisé depuis longtemps comme réactif précipitant des alcaloïdes; le chlorure de zinc précipite la novocaïne. Ces précipitations se font en milieux aqueux.

On peut également opérer la précipitation de ces produits au sein d'un solvant organique, comme l'a montré WACHSMUTH[1]. Cet auteur étudia entre autres la précipitation du pyramidon par le trichlorure d'antimoine et le chlorure de zinc en solution chloroformique et détermina la composition de ces complexes. Nous avons remarqué que le trichlorure d'antimoine en solution chloroformique précipitait également d'autres produits tels que caféine, antipyrine etc. Il n'en est cependant pas de même en milieu acétonique. En effet, dans ce solvant, l'antipyrine, la caféine, la théobromine, l'exalgine et les sels d'alcaloïdes ne précipitent pas par ce réactif, tandis que le pyramidon, l'hexaméthylènetétramine et les alcaloïdes bases précipitent très bien, à des concentrations d'environ 1 %.

Nous nous sommes efforcés de vérifier si le complexe que nous avons obtenu avec le pyramidon en milieu acétonique était le même que celui obtenu par WACHSMUTH en milieu chloroformique.

Nous avons opéré comme suit:

Une solution à 1 % de pyramidon dans l'acétone est additionnée goutte à goutte de la moitié de son volume de solution de chlorure d'antimoine à 10 % dans l'acétone; on obtient d'abord un précipité gélatineux blanc qui se redissout. Après quelques instants de repos de la solution, il se dépose des paillettes cristallines blanches: cette cristallisation est accélérée par agitation. Le précipité est recueilli, lavé à l'acétone et séché. Nous y avons dosé le pyramidon, l'antimoine et le chlore.

Dosage du pyramidon:

0.30 g de produit sont mis en solution dans 10 ml de solution à 10 % d'acide tartrique. On alcalinise par l'hydroxyde de sodium et on extrait le pyramidon par l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est séché et pesé.

Nous avons trouvé 33.3 % de pyramidon.

[1] M. H. WACHSMUTH, *J. pharm. chim.*, 1 (1940) 391.

Dosage de l'antimoine:

0.30 g de produit sont dissous dans 10 ml de solution à 10 % d'acide tartrique et 1 ml d'acide chlorhydrique dilué. On fait passer un courant d'acide sulfhydrique sous pression jusqu'à ce que le précipité devienne noir et dense. Le précipité de sulfure est recueilli et calciné après traitement à l'acide nitrique fumant. Le résidu de Sb_3O_4 est pesé. Nous avons trouvé 35.1 % d'antimoine.

Dosage du chlore:

0.10 g de produit sont mis en solution dans 10 ml d'acide nitrique et 10 ml d'eau; on ajoute 20 ml de nitrate d'argent 0.1 N. La solution est portée à ébullition et additionnée de permanganate en solution saturée jusqu'à coloration rose persistante. L'excès de permanganate est détruit par l'eau oxygénée et la solution refroidie est titrée par le thiocyanate d'ammonium 0.1 N en présence d'alun ferrique. Nous avons trouvé 30.1 % de chlore.

Le complexe [Pyramidon.2 $SbCl_3$] contient:

Pyramidon	33.6 %
Antimoine	35.4 %
Chlore	31.0 %

Nous pouvons donc conclure que le complexe obtenu en milieu acétonique correspond à la formule [Pyramidon.2 $SbCl_3$] et qu'il est donc identique à celui obtenu par WACHSMUTH en milieu chloroformique.

Nous pensons qu'il est intéressant dans certaines circonstances, quand on veut séparer le pyramidon d'autres produits, de le précipiter en milieu acétonique.

RÉSUMÉ

L'auteur a étudié la constitution du complexe Pyramidon-Trichlorure d'antimoine, obtenu en milieu acétonique. Il arrive à la conclusion que ce complexe est identique à celui formé en milieu chloroformique.

SUMMARY

A study has been made of the constitution of the complex Pyramidone-antimony trichloride, obtained in acetone medium. It is shown that this complex is identical with that produced in chloroform medium.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser untersuchte die Konstitution des Komplexes Pyramidon-Antimontrichlorid, der in Azetonmilieu erhalten wird. Er kan zu der Schlussfolgerung, dass der Komplex mit dem in Chloroformmilieu erhaltenen identisch ist.

Reçu le 6 août 1947

INTERNATIONAL UNION OF CHEMISTRY

COMMUNIQUÉ

Three events of outstanding importance in the world of chemistry took place in London during the second half of July: the Celebrations of the Centenary of the Chemical Society, the XIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, and the XIVth Conference of the International Union of Chemistry.

The last international session on chemistry was held at Rome in 1938. Last year at a similar time, the Bureau and Council of the Union held a limited meeting in London; they decided to resume their several activities, and in particular the organization of an international congress and the calling of a conference originally projected for 1941, but postponed as a result of the war.

The same happened to the Centenary of the Chemical Society which was to be held in 1941.

It was a very fine gesture of the Council of this society to choose 14th till 17th of July 1947 for their Celebrations, immediately preceding the opening of the Conference and the Congress.

On July 14 in the presence of the Rt. Hon. GEORGE TOMLINSON, M.P., Minister of Education, the President of the Chemical Society, Professor C. N. HINSHELWOOD of Oxford University, the eminent physical-chemist, opened the Centenary exhibition at the Science Museum, South Kensington, it remained open to the public until September 30.

Designed to illustrate the great progress of chemistry, it shows the original apparatus developed by famous British chemists during the last century and collected by Universities, learned societies, and museums.

The Department of Scientific and Industrial Research has fully illustrated the application of chemistry in several fields of daily life: textiles, agriculture, transport, food, public health, etc., demonstrating transformation of more or less familiar raw materials to products of daily use.

The ceremonies of the following days were each a great success; Opening meeting of the Centenary Celebrations; presentation of the adresses by the foreign and British delegates; luncheon presided by the Rt. Hon. HERBERT MORRISON M.P.; dinner where the Prime Minister, the Rt. Hon. C. R. ATTLEE was guest of honour; various speeches, amongst them that of Sir ROBERT ROBINSON, President of the Royal Society, Professor at Oxford University; reception in the University of London during which, with traditional ceremony, the Degree of Doctor of Science, *honoris causa*, was conferred on Prof. C. N. HINSHELWOOD, F. R. S., Prof. J. N. BRÖNSTED, Dr. Phil., Prof. P. KARRER, Ph. D. and Prof. L. C. PAULING, D. Sc., Ph. D.

From 17th to 24th July some 3000 chemists of 29 Nations took part in the XIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, patronised by H. M. King GEORGE VI, and under the presidency of Lord LEVERHULME. The opening of the Congress took place at Central Hall, Westminster.

Six Congress lextures were delivered by the Professors L. PAULING, Sir HENRY DALE, P. KARRER, A. TISELIUS, L. HACKSPILL, and B. C. P. JANSEN. Several hundred papers were presented to 14 sections; it was impossible, on account of their large numbers and lack of time to hear them all and the titles only of those which did not deal with the chosen subjects were mentioned.

For example in the organic chemistry section although holding five meetings of three hours each, only 35 relevant papers were delivered; on general organic chemistry, antibiotic chemistry, heterocyclic compounds, vitamins and allied substances, and theoretical organic chemistry. But the Congress review will contain all those which were submitted.

Numerous visits to factories and industrial laboratories were organized to satisfy the interest of the members of the Congress in the various fields with which chemistry is preoccupied.

The program of entertainment was equally attractive; H. M. Government gave a Garden Party in the delightful grounds of St. James' Palace, and the Lord Mayor of London a reception at the Guild Hall.

Other receptions were given by the Royal Society, the Royal Institution, the Royal Institute

of Chemistry at their respective institutes, many luncheons and dinners given by various chemical concerns — the Prime Minister once more graced the Gala dinner with his presence — trips to Windsor and to the famous Universities of Oxford and Cambridge.

The XIVth Conference of the Union was presided over by Prof. M. T. BOGERT of Columbia University (New-York).

About twenty Nations were present to continue — according the statutes of the Union — the organization of permanent cooperation between the chemical associations of the supporting countries, and the coordination of their scientific and technical activities.

Amongst the administrative questions dealt with, one of the most important referred to some alterations of the Statutes.

Henceforth, the representation of each country in the council of the Union will be based not on population, but on its activity in chemical science. An executvie committee, similar to the limited Bureau has been formed to carry out the necessary administrative activities between sessions. Thus discussions can be arranged on topical subjects or on special aspects on chemistry. There is also the ratification of an agreement between UNESCO and the International Council of Scientific Unions whose result was happily apparent at this meeting of the Conference; UNESCO bore the travelling expenses of the members of the Bureau and the Commissions.

The Conference heard very interesting reports of the scientific and technical Commissions — of which there are twenty-one — and the Council of the Union had made suitable decisions. A great variety of subjects were discussed; to mention a few; macromolecular chemistry, international standardisation of the purity of chemicals and laboratory materials, industrial hygiene and research on toxic traces in factory atmospheres, difficult problems in relation with the international Table of Constants, Encyclopaedias, and Documentation, questions about the international nomenclature in the various branches of chemistry, uniform methods for the analysis of fats. A detailed account of the reports and the discussions of the meetings is at the moment being printed.

The Council of the Union elected the following members of the Bureau for the period 1947–51: Prof. H. R. KRUYT (Utrecht) was nominated President; the six Vice-Presidents are Professors Sir IAN HEILBRON (Gt. Britain), P. JOLIBOIS (France), P. KARRER (Switzerland), NESMEYANOV (U.S.S.R.), W. A. NOYES Jnr. (U.S.A.), A. TISELIUS (Sweden); the six elected members are Professors BERNER (Norway), DEULOFEU (Argentine), GIORDANI (Italy), Sir ROBERT ROBINSON (Gt. Britain), TOMIČEK (Czecho-Slovakia), STIG VEIBEL (Denmark); the Secretary-General is Professor R. DELABY (France), the Treasurer Dr. L. H. LAMPITT (Gt. Britain). The executive committee previously mentioned consists of the Professors KRUYT, Sir IAN HEILBRON, BERNER, DELABY, and Dr. LAMPITT.

Lastly, it was decided that the XVth Conference would meet at Amsterdam in September 1949, and that the XVIth Conference and the XIIth Congress would be held at New York–Washington in September 1951.

R. DELABY

General Secretary of the International Union of Chemistry

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

COMMUNIQUÉ

Trois manifestations d'importance considérable dans le domaine de la Chimie se sont déroulées à Londres durant la seconde quinzaine de Juillet: la célébration du Centenaire de la Chemical Society, le XIe Congrès International de Chimie pure et appliquée, la XIVème Conférence de l'Union Internationale de Chimie.

Les dernières assises mondiales de la chimie se tinrent à Rome en 1938. L'an dernier à pareille époque, Bureau et Conseil de l'Union étaient convoqués également à Londres à une réunion restreinte; ils décidaient la reprise de ses diverses activités, en particulier l'organisa-

tion d'un Congrès international et la réunion d'une Conférence, projetés pour 1941, et forcément différés par suite de la guerre. Le Centenaire de la Chemical Society devait être aussi fêté exactement en 1941: par une délicate attention du Conseil de cette Association, il fut célébré du 14 au 17 Juillet 1947, précédant immédiatement l'ouverture de la Conférence et du Congrès.

Le 14 juillet, en présence du Ministre de l'Education, G. TOMLINSON, le Président de la Chemical Society, le distingué physico-chimiste C. N. HINSHELWOOD, Professeur à l'Université d'Oxford, inaugura l'Exposition du Centenaire: installée au Science Museum, elle restait ouverte au public jusqu'au 30 Septembre. Conçue pour illustrer les gros progrès de la Chimie, elle comprend les appareils créés en Angleterre par les grands noms de cette Science au cours du siècle écoulé et recueillis parmi les Universités, les Corps savants et les Musées. Le Département de la Recherche Scientifique et Industrielle a traité largement des applications de la Chimie à la vie commune dans maints domaines: textiles, agriculture, transportsal, imentation, santé publique, etc., de façon que le public cultivé comprenne les transformations de matières premières qu'il connaît plus ou moins, en produits utilisés par tous.

Les cérémonies des jours suivants furent une série de belles réussites: séance d'ouverture du Centenaire; remise des adresses des Délégués étrangers ou britanniques; lunch sous la présidence de Lord HERBERT MORRISON; dîner présidé par le premier Ministre the Right Honorable C. R. ATTLEE; exposés divers, dont la Conférence Faraday présentée par Sir ROBERT ROBINSON, Président de la Royal Society, Professeur à l'Université d'Oxford, réception de l'Université de Londres au cours de laquelle, avec les fastes traditionnels, les Professeurs HINSHELWOOD, BRÖNSTED, KARRER et PAULING reçurent le diplôme de Docteur *Honoris Causa*.

Du 17 au 24 Juillet, environ 3000 Chimistes appartenant à 29 Nations prirent part au XIème Congrès International de Chimie pure et appliquée patronné par S. M. GEORGE VI et présidé par Lord LEVERHULME, Congrès dont l'ouverture eut lieu à Central Hall.

Six Conférences plénières furent exposées par les Professeurs L. PAULING, Sir HENRY DALE, P. KARRER, A. TISELIUS, L. HACKSPILL, B. C. P. JANSEN. Des centaines de Communications furent présentées dans 14 sections; en raison de leur grand nombre et faute de temps, il ne fut pas possible de les entendre toutes et l'on fut contraint de ne lire que le titre de certaines d'entre elles ne se rattachant pas aux sujets choisis. Par exemple dans la section de Chimie organique qui tint cependant cinq séances de trois heures chacune, furent seulement exposées 35 communications se rattachant: à la chimie organique générale, à la chimie des antibiotiques, aux hétérocycles, aux vitamines et aux substances apparentées, à la chimie théorique. Mais le compte-rendu du Congrès insérera toutes celles qui furent adressées. De nombreuses visites d'usines, de laboratoires industriels furent organisées pour satisfaire la curiosité des congressistes dans les multiples domaines dont se préoccupe la chimie. Le programme récréatif ne fut pas moins attrayant: garden-party offerte par le Gouvernement de S. M. dans le cadre ravissant de St. James Palace, réception au Guildhall par le Lord Maire de Londres, autres réceptions par la Royal Society, par la Royal Institution, par le Royal Institute of Chemistry dans leurs hôtels respectifs, plusieurs lunchs et dîners offerts par divers groupements chimiques — de nouveau le premier Ministre ATTLEE tient à honorer de sa présence le dîner de Gala — excursions à Windsor et dans les célèbres Universités d'Oxford et de Cambridge.

La XIVème Conférence de l'Union fut présidée par le Professeur M. T. BOGERT de la Columbia University (New York). Une vingtaine de Nations y furent représentées pour continuer — sselon le Statuts de l'Union — „à organiser une coopération permanente entre les Associations de Chimie des pays adhérents et à coordonner leurs moyens d'actions scientifiques et techniques".

Parmi les questions administratives qui furent traitées, l'une des plus importantes se rapportait à quelques modifications de ses Statuts. Désormais, la représentation par Pays au Conseil de l'Union ne sera plus réglée d'après le chiffre de leurs populations, mais selon l'activité dans les Sciences Chimiques de chacun de ces pays. Un Comité exécutif, sorte de Bureau restreint, a été constitué pour accomplir entre les Sessions, les actes d'Administration nécessaires. Enfin, des Colloques pourront être organisés sur les sujets d'actualité ou des questions touchant divers aspects spéciaux de la Science chimique. Notons aussi la ratification d'un accord entre l'UNESCO et le Conseil International des Unions Scientifiques dont l'effect se manifesta très heureusement dès la réunion de cette Conférence; l'UNESCO prit à sa charge les frais de voyage des Membres du Bureau et des Commissions.

La Conférence a entendu d'intéressants rapports établis par les Commissions scientifiques et techniques — il en existe 21 actuellement — et le Conseil de l'Union a pris alors les décisions opportunes. Des sujets très variés ont été abordés; citons seulement: chimie macromolé-

culaire, normalisations internationales de la pureté des produits chimiques et du matériel de laboratoire, hygiène industrielle et recherche de traces de toxiques dans les atmosphères d'usines, problèmes délicats touchant les Tables internationales de Constantes, les Encyclopédies et la Documentation, questions de nomenclatures internationales dans les diverses disciplines de la Chimie, méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses. Un compte-rendu détaillé de ces rapports et procès-verbaux des séances est actuellement sous presse.

Le Conseil de l'Union a procédé à des élections du Bureau pour le période 1947-1951; le Prof. KRUYT (Utrecht) a été appelé à la Présidence; les six Vice-Présidents sont les Professeurs Sir IAN HEILBRON (Grande-Bretagne), P. JOLIBOIS (France), P. KARRER (Suisse), NESMEYANOV (U.R.S.S.), W. A. NOYES Jr (U.S.A.), A. TISELIUS (Suède); les six Membres élus sont les Professeurs BERNER (Norvège), DEULOFEU (Argentine), GIORDANI (Italie), Sir ROBERT ROBINSON (Grande-Bretagne), TOMIČEK (Tchécoslovaquie), STIG VEIBEL (Danemark); le Secrétaire Général est le Professeur R. DELABY (France), le Trésorier, le Dr. L. H. LAMPITT (Grande-Bretagne).

Le Comité exécutif dont il est question plus haut est composé par les Professeurs KRUYT, Sir IAN HEILBRON, BERNER, DELABY et le Dr. LAMPITT.

Enfin, il a été décidé que la XVème Conférence se réunirait à Amsterdam en Septembre 1949, et que la XVIème Conférence et le XIIème Congrès se tiendraient à New-York—Washington en Septembre 1951.

R. DELABY

Secrétaire Général de l'Union Internationale de Chimie

QUANTITATIVE SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF STEEL

by

J. GILLIS AND J. EECKHOUT

Laboratory of Analytical Chemistry, University of Ghent (Belgium)

INTRODUCTION

It would, surely, be needless at present still to draw attention to the particular, ever increasing importance of *quantitative spectrochemical analysis*. In a recent article by CHURCHILL[1] its possibilities in the most widely diverging fields of investigation have been shown.

Without any doubt metal industry forms the most important field of application for spectrochemical analysis. Indeed, owing to the ever higher demands on the finished products and the repeatedly renewed urging of the improvement and acceleration of the output, it can safely be said that metal industry cannot do without it, as it is only spectrographic analysis that allows a quick and reliable industrial control. Numerous methods of daily application have already been published for a wide variety of cases[2–13]. In all important metal-works a whole staff of qualified experts is continually engaged on working out new techniques for all kinds of special applications, in order to improve the accuracy of the results and to increase the quickness of the methods[14–19]. A general review of the actual position of quantitative spectrochemical analysis, together with a list of the most recent literature, was published in this journal by J. GILLIS[20].

QUANTITATIVE ANALYSIS OF CARBON-STEEL

While they were engaged in studying "Electro-steel", on behalf of the "Comité Belge d'Electrochimie et d'Electrométallurgie", Dr HAEMERS and Dr BOSCH requested us to start an investigation on the "Quantitative spectrochemical analysis of steel, *using solutions*". We entered upon this request, though the working conditions, then prevailing, could hardly be called favourable. For it is well-known, that the examination of iron and steel, more in particular of special steels, required an apparatus of great dispersion. When we began this investigation, we had only a "HILGER-*medium*" spectrograph at our disposal. In order to avoid blends becoming too numerous, we had, therefore, to work with a narrow slit and, overmore, to reduce the absolute intensity of the spectra. Thereby the sensitivity as well as the reproducibility are decreased. The results obtained are,

References p. 389.

nevertheless, very satisfactory and prove that a less dear apparatus of a moderate dispersion in many cases can do very useful work.

Technique

For the spectrochemical examination of solid substances, such as iron and steel, we have several methods at our disposal. The choice of method is often a matter of circumstances or of the aim in view.

1. The solid in question can, as such, be used directly as an electrode of a prestudied shape. Numerous publications dealing with the spectrographic analysis of iron and steel[2,3,7,8,10] describe almost exclusively this method. Very often graphite serves in this case, as an opposite-electrode. For quantitative work the source of light is invariably the spark. The advantages of this method are particularly clear in connection with industrial control. Solid electrodes of a suitable shape can be procured in a few seconds from the molten bath, and are very easy to handle. Besides, they offer the advantage of the molecular- and CN-bands in their spectra being less prominent, so that the latter are as a rule brighter.

A serious drawback of solid electrodes is, however, their inhomogeneity. This is the more disturbing because spectrographic analysis, especially when the spark is used, is essentially a *local analysis*, so that the results may differ widely. The preparation, moreover, of standard alloys of accurately known composition, from which the standardising curves must be obtained, is often, especially for the lower concentrations, very troublesome. Though it is, after all, quite easy to make suitably shaped electrodes from the molten bath, so that this method is indeed very useful for industrial control, yet it will often be very difficult if not quite impossible, to obtain electrodes of an appropriate shape from finished products, while for electrodes of a deviating shape, the results will no longer be reliable.

2. The solid substance can be dissolved and introduced as a solution in the light source. The present investigation was, by special request, carried out with such solutions. The advantage of liquids is their always perfect homogeneity. Besides, they allow standard solutions of known composition to be prepared easily with high accuracy. For the study of a finished product, one can usually obtain the required solutions from a few mg of filings or drill-shavings.

With liquids, however, the disturbing influence of the band-spectra becomes very strong and, moreover, delicate and sometimes complicated apparatus are necessary to make the liquid emit light in a suitable and reproducible way.

In our opinion, however, the method of SCHEIBE and RIVAS[21], according to which the emission takes place between two carbon-electrodes on which a definite amount of liquid is first applied and subsequently evaporated, is fairly suitable.

Taking into account, that on the one hand, the spark is not sufficiently sensitive and that, on the other hand, the continuous direct current arc gives very bright band-spectra and is, besides, only poorly reproducible, we decided to use PFEILSTICKER's interrupted alternating current arc[22].

References p. 389.

As carrier-electrode we used "RUHSTRAT carbon rods of highest purity" of 5 mm diameter and 15 mm length, carefully made flat by filing. The distance between the electrodes was kept constant as well as possible by throwing an enlarged image of the arc on a screen.

Before applying the liquid on the rods, these were, during one minute, subjected to a current of 1 amp. Thereby any accidental impurities were removed and the rods were, moreover, heated sufficiently to make them subsequently suck in the liquid more easily. With the aid of a special capillary, always the same fixed amount of liquid was given to the rods. After the liquid was completely absorbed, the spectrum was recorded.

During the exposure a logarithmic step-sector was used. The measuring of the spectra was carried out according to BRECKPOT's method[23]. The application of a revolving step-sector in combination with an interrupted arc presents some difficulties arising from stroboscopic effects. In order to avoid these effects as much as possible a sector was made with an appropriate ratio between the steps. The angle covered by the lower step is 45°. The sector is rotated by a synchronous motor, and its revolving speed was adjusted to the frequency of the interruption of the arc.

PREPARATION OF STANDARD-SOLUTIONS

The various elements present in pure carbon-steel are noted below, together with their highest concentrations:

Ni	till	0.5 %	Al	till	0.2 %
Mn		0.7 %	Cu		2.0 %
Co		0.5 %	Ti		1.0 %
Cr		0.5 %	As		1.0 %
Mo		0.2 %	Nb		1.0 %
V		0.2 %	Ta		1.0 %
Zr		0.2 %	W, Si, C, P and S.		

The elements W and Si, being insoluble in acids, are not considered here; neither are P, S, and C, for which the technique, here applied, is inappropriate, and which can, moreover, easily be evaluated chemically.

As we had no suitable soluble salts at our disposal for Nb and Ta, we used a separate solution for their evaluation.

Of each of the remaining, eleven elements, a HCl-solution was prepared, starting from the pure metal or from a pure salt of the metal. Some HNO_3 was added to this solution, which was then boiled, so as to make it comparable with the one obtained by dissolving steel in HCl and oxidising with HNO_3.

The concentration of the metal in question was, in each solution, carefully determined by chemical methods. With the aid of the data of these analysis a solution was then made, in which all elements were present in their highest concentrations relatively to iron, the latter being added at the same time in the form

References p. 389.

of $FeSO_4.7aq$. p.a. The total concentration of metals in this solution is equal to that of 2 g steel in 25 ml solution.

Starting from this solution, the standardising solutions were obtained by successive dilutions in the ratio 1:3, by means of a solution containing 8 g Fe per 100 ml.

In Table I we give the contents of the various solutions for each element per 100 g "Steel" and the relative concentration per 100 g "Iron".

TABLE I

Ni	% / steel	0.5	0.167	0.0556	0.0186	0.0062	0.0021
	rel. % / iron	0.537	0.171	0.0560	0.0187	0.0062	0.0021
Mn	% / steel	0.7437	0.2789	0.1244	0.0728	0.0556	0.0498
	rel. % / iron	0.7985	0.2855	0.1253	0.0730	0.0556	0.0498
Co	% / steel	0.5	0.167	0.0556	0.0186	0.0062	0.0021
	rel. % / iron	0.537	0.171	0.0560	0.0187	0.0062	0.0021
Al	% / steel	0.2	0.0666	0.0222	0.0074	0.0025	0.0008
	rel. % / iron	0.215	0.0682	0.0224	0.0074	0.0025	0.0008
Cr	% / steel	0.5	0.167	0.0556	0.0186	0.0062	0.0021
	rel. % / iron	0.537	0.171	0.0560	0.0187	0.0062	0.0021
Ti	% / steel	1.0	0.3333	0.1111	0.037	0.0124	0.0041
	rel. % / iron	1.075	0.3411	0.1120	0.0371	0.0124	0.0041
As	% / steel	1.0	0.3333	0.1111	0.037	0.0124	0.0041
	rel. % / iron	1.075	0.3411	0.1120	0.0371	0.0124	0.0041
Zr	% / steel	0.2	0.0666	0.0222	0.0074	0.0025	0.0008
	rel. % / iron	0.215	0.0682	0.0224	0.0074	0.0025	0.0008
Mo	% / steel	0.2	0.0666	0.0222	0.0074	0.0025	0.0008
	rel. % / iron	0.215	0.0682	0.0224	0.0074	0.0025	0.0008
V	% / steel	0.2	0.0666	0.0222	0.0074	0.0025	0.0008
	rel. % / iron	0.215	0.0682	0.0224	0.0074	0.0025	0.0008
Cu	% / steel	2.0	0.6666	0.2222	0.0741	0.0247	0.0082
	rel. % / iron	2.15	0.6823	0.2240	0.0743	0.0247	0.0082

For the highest diluted solutions the concentrations of Mn differ widely from their expected values. This must be ascribed to the fact that the $FeSO_4$ used contained a small amount of Mn.

EXAMINATION OF WORKING CONDITIONS

Spectra of a few of the solutions mentioned above were photographed under various conditions of emission. When the PFEILSTICKER arc is used, the most important variables are the distance between the electrodes, the rapidity of the interruptions, the ratio between the arcing period and the period of interruption, and the strength of the current. The influence of these factors was first investigated as well on the sensitivity as on the reproducibility.

We found that, generally, the intensity of the spectra and, therefore, the sensitivity increases with increasing current-strength and with longer arcing period. Irradiation of the electrodes with a Hg-arc lamp is another means to increase the intensity of the spectra.

References p. 389.

Moreover, greater current-strength and irradiation with ultra-violet light contribute to a higher regularity of the arc-discharge. Weak currents often introduce irregularities in this discharge or make it stop altogether. The same favourable effect was obtained by diminishing the distance between the electrodes.

For too strong current, however, or too small distances between the electrodes keeping the current constant, the arc becomes often "continuous".

Owing to the low dispersion of the spectrograph, the slit-width could only be varied to a limited extent. These restricted variations had a slight influence on the absolute intensity of the spectra, but practically none on the relative intensity of the various analysis lines.

We observed, besides, that strongly acid HCl-solutions gave brighter spectra than slightly acid or neutral ones. The relative intensity of the lines, however, turned out to be practically not affected by the degree of acidity of the solution.

The sensitivity could be increased considerably by supplying the electrodes several times afresh during the exposure with a fixed amount of the liquid. Such proceeding reproducibility moreover was increased.

Much brighter spectra are also obtained by applying the liquid to both electrodes instead of to only one of them. The reproducibility turned out then, however, to be slightly reduced.

The best reproducibility was further obtained by using the maximum rapidity of the interruptor and the shortest arcing period of the arc.

Studying the whole complex of factors, we were led to the following working-conditions for the spectrochemical analysis of steel-solutions with a HILGER medium spectrograph;

Light Source: Interrupted a.c. arc (PFEILSTICKER arc).

Irradiation with mercury-arc lamp; use of logarithmic step-sector.

Slit-width of spectrograph: 0.0075 mm.

Distance between electrodes: 1.2 mm.

Auxiliary resistance in arc-circuit: 12 Ω.

Rapidity of interruptor: 5 times/sec.

Ratio arcing period-interruption: 1:10.

Mode of operation; After the carefully flattened carbon electrodes have been subjected for 1 minute to a 1 amp. d.c. arc, 0.02 ml of a steel-solution (2 g steel/25 ml) are applied to the lower electrode by means of a suitably adopted capillary. Next comes the exposure for 45 sec. with the PFEILSTICKER arc under the conditions mentioned above, while a step-sector with ratio 2 between the steps revolves in front of the slit at a properly adjusted speed. Immediately afterwards a second amount of 0.02 ml solution is brought on the same electrode and a second exposure with the PFEILSTICKER arc is made for 45 sec. This is repeated twice, so that, in all, each spectrum is photographed for 4 times 45 seconds.

We use GEVAERT Superchromosa plates for the exposure and develop for 2.5 minutes in metol-hydroquinone at 18° C. The contrast-factor γ of these plates is

References p. 389.

quite satisfactory and their sensitivity suits our purpose very well; they are, however, coarse-grained. The plate-error is rather large and is the chief quantity impairing the reproducibility. For the time being, however circumstances prevented us from obtained better plates.

CHOICE OF ANALYSIS-LINES

Of the solutions, each of which contained *one* of the elements to be evaluated in the highest concentration, spectra were photographed, from which we could choose suitable lines for each of the elements in question. For a few elements we had to use blends with very weak iron-lines, while owing to the low dispersion of our spectrograph not a single suitable line was entirely free from coincidences. This was the case for Mo and Zr. Most of the other analysis-lines are not blends; exceptions are Mo 3132.6 Å and V 2908.8 Å, coinciding respectively with Cr 3102.55 Å and Cr 2909.06 Å, which are visible from 0.1 % Cr upward. The blending of the lines to be measured with weak lines of the base-element causes the slope of the standardising curves to become less steep, especially towards the side of low concentrations. This will also impair the sensitivity and the accuracy.

SENSITIVITY AND ACCURACY

The standardising curves for evaluating the contents of the various elements were obtained from the spectra of the standard-solutions, photographed under the conditions mentioned above. In each spectrum the efficiency-difference $\Delta\varepsilon$ was determined for all pairs of analysis lines. For this determination BRECKPOT's method[23] was used.

Table II contains the results for the various pairs of lines. Fig. 1–7 show a few standardising curves.

Each value in the table is the average value derived from 4 exposures under identical conditions. The + sign means that the line, though still perceptible, is too weak to be measured. This determines the sensitivity of the method or the lowest concentration detectable. This sensitivity is mostly somewhat less than the one obtained with solid electrodes and an apparatus of high dispersion; it is, however, very satisfactory.

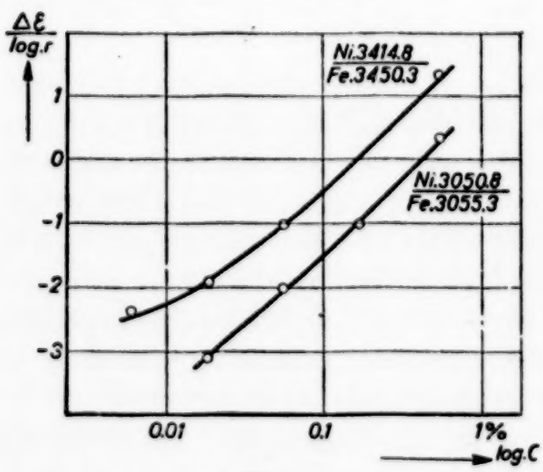


Fig. 1

For Mn the lowest detectable concentration could not be reached; the standardising curve ends in this case at a concentration of 0.05 %. This must be ascribed

References p. 389.

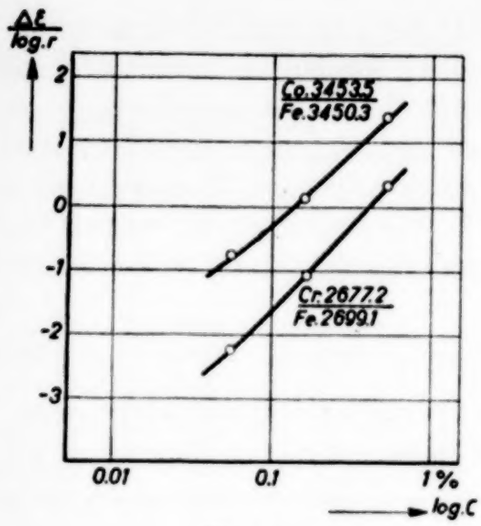


Fig. 2

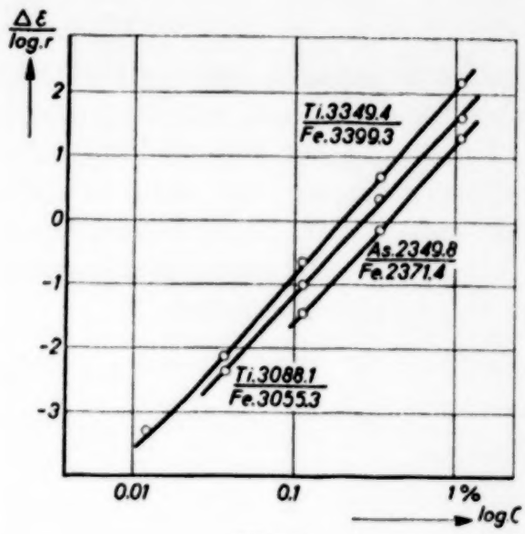


Fig. 3

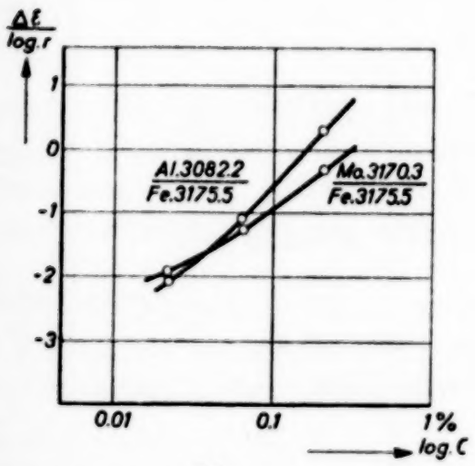


Fig. 4

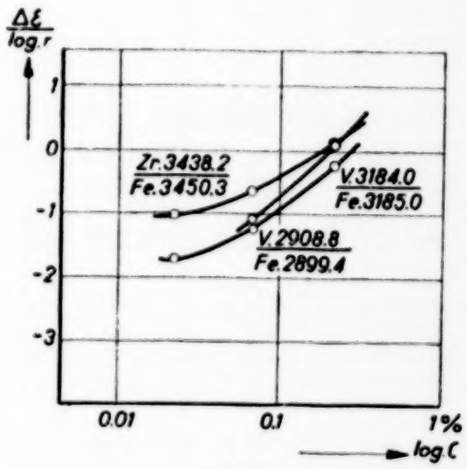


Fig. 5

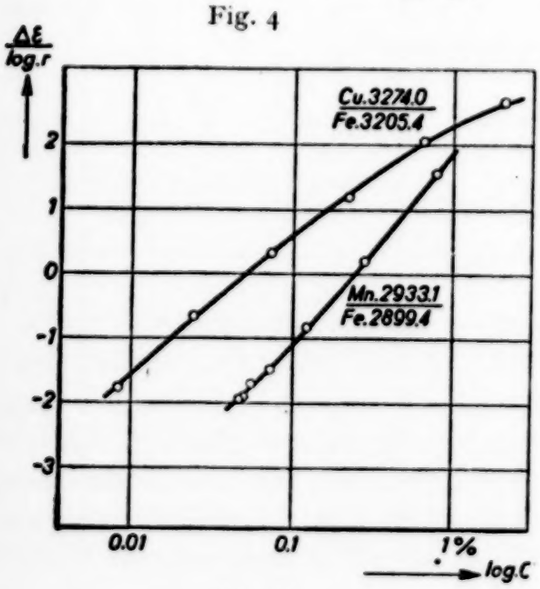


Fig. 6

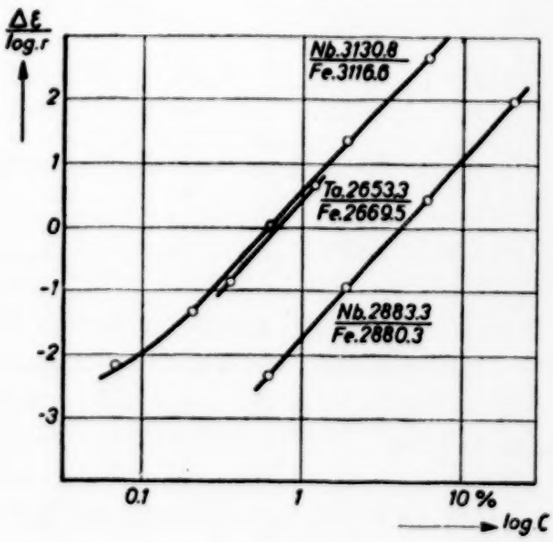


Fig. 7

References p. 389.

to the presence of 0.0095 % Mn in the $FeSO_4$ used, which corresponds to a concentration of 0.047 % relatively to Fe. The sensitivity for Mn is, however, much higher and contents, less than 0.05 %, can be determined by extrapolation.

For the higher and medium concentrations of the various elements the last column gives also the mean deviation for one single exposure. It appears from this values that, notwithstanding the less favourable conditions as regards our spectrograph and photographic material, the reproducibility must be considered as to be very satisfactory.

TABLE II

Analysis-lines		Value of $\Delta\varepsilon$ for rel. % of						m ($\Delta\varepsilon$)
Ni	Fe	0.537 %	0.171 %	0.056 %	0.0187%	0.0062%	0.0021%	
3414.8	3450.3	0.394	—0.0301	—0.304	—0.585	—0.711	+	0.0159
3050.8	3055.3	0.0964	—0.319	—0.606	—0.943	+		0.0105
Mn	Fe	0.7985%	0.2855%	0.1253%	0.073 %	0.0556%	0.0498%	
2801.1	2807.0	—0.1025	—0.301	—0.452	—0.627	—0.680	—0.729	0.0156
2933.1	2899.4	0.476	0.0542	—0.262	—0.476	—0.527	—0.587	0.0090
Co	Fe	0.537 %	0.171 %	0.056 %	0.0187%	0.0062%		
3453.5	3450.3	0.424	0.0301	—0.231	+	+		0.0108
3405.1	3450.3	0.304	—0.115	+				0.0210
Cr	Fe	0.537 %	0.171 %	0.056 %	0.0187%	0.0062%		
4254.5	4282.4	0.0813	—0.286	—0.523	—			0.0141
2677.2	2699.1	0.0903	—0.328	—0.676	+			0.0165
Ti	Fe	1.075 %	0.3411%	0.112 %	0.0371%	0.0124%	0.0041%	
3349.4	3399.3	0.650	0.211	—0.198	—0.647	—0.992	+	0.0138
3088.1	3055.3	0.483	0.112	—0.295	—0.713	+		0.0150
Al	Fe	0.215 %	0.0682%	0.0224%	0.0074%	0.0025%	0.0008%	
3082.2	3175.5	0.0932	—0.331	—0.617	+			0.0138
3961.5	4014.6	0.586	0.154	—0.135	+	+		0.0165
As	Fe	1.075 %	0.3411%	0.112 %	0.0371%	0.0124%		
2349.8	2371.4	0.400	—0.0452	—0.421	+	—		0.0096
Mo	Fe	0.215 %	0.0682%	0.0224%	0.0074%	0.0025%	0.0008%	
3132.6	3116.6	0.0662	—0.234	—0.406	—0.542	—0.553	(+)	0.0159
3170.3	3175.5	—0.0962	—0.382	—0.572	—0.731	—0.739	(+)	0.0096

References p. 389.

Analysis-lines		Value of $\Delta\varepsilon$ for rel. % of						m ($\Delta\varepsilon$)
Zr	Fe	0.215 %	0.0682%	0.0224%	0.0074%	0.0025%	0.0008%	
3438.2	3450.3	0.0301	—0.186	—0.300	—0.366	—0.391	(+)	0.0120
V	Fe	0.215 %	0.0682%	0.0224%	0.0074%	0.0025%	0.0008%	
3184	3185	0.024	—0.337	+				0.0114
2908.8	2899.4	—0.0722	—0.367	—0.499	—0.558	—0.582	(+)	0.0090
Cu	Fe	2.15 %	0.6823%	0.224 %	0.0743%	0.0247%	0.0082%	
2824.4	2819.3	0.0903	—0.334	+				0.0075
3274	3205.4	0.806	0.623	0.355	0.0992	—0.183	—0.538	0.0120

In the figures $\frac{\Delta\varepsilon}{\log r}$ was used as the ordinate instead of $\Delta\varepsilon$. For an average slope of 45° of the standardising curves an efficiency-difference of 0.004 correspond to 1 % of the concentration. It follows from this, that the mean deviation in % of the concentration, for one single determination, fluctuates for the various elements mostly between 2.5 % and 4 %.

Application

Results for the Mn-determination in a few C-steels, together with the results of the chemical analysis are shown in Table III.

TABLE III

Mn-DETERMINATIONS IN C-STEELS

No.	10	11	29	30
% Mn: spectrochemical analysis	0.038	0.059	0.046	0.043 %
by chemical analysis	0.0578	0.0748	0.064	0.056 %

These differences in the results above could not be explained by the degree of reproducibility obtained for the results of spectrochemical analysis. From a closer inspection of the spectra however, it appeared that the various kinds of steel did not only contain Mn, as was specified, but also Ni, Al, Cu and small quantities of Cr. The Cr-content in each sample was determined by extrapolation and amounted to about 0.02 %. As the chemical analysis had not taken into account the presence of Cr, the results for Mn must be corrected for it. On re-computing we found that chemical analysis yielded the following values:

References p. 389.

No.	10	11	29	30
	0.044	0.061	0.050	0.043 %

These values agree now fairly well with those of the spectrochemical analysis.

The examples from Table IV allow a further comparison to be made between the results of spectrochemical analysis for the evaluation of Mn and Ni in pure C-steel.

TABLE IV

EVALUATION OF Mn AND Ni IN PURE C-STEEL

No.	Mn %		Ni %	
	Spectr. analysis	Chem. analysis	Spectr. analysis	Chem. analysis
C	0.306	0.303	0.036	0.029
I. 64	0.115	0.104	0.033	0.030
L. 67	0.132	0.124	0.040	0.034
M. 69	0.102	0.093	0.045	0.037
80	0.145	0.143	0.049	0.046

The Ni-content found chemically is always lower than that found by spectrochemical analysis.

It must, however, be borne in mind, that the circumstances, prevailing at the time, obliged us to start with only 2 g of steel for the chemical determination of Ni, so that, owing to the very small amount of the precipitate, its solubility may no longer be neglected.

These examples will suffice to show, that also with an apparatus of moderate dispersion, highly satisfactory results can be obtained. In many cases, especially for low concentrations, the spectrochemical results are even more reliable than the corresponding chemical ones.

DETERMINATION OF Nb AND Ta

As already mentioned, the Nb- and Ta-contents had to be determined with the aid of separate solutions. We had, namely, only ferro-niobium at our disposal, containing 56.25 % Nb, and 3.3 % Ta against 37.5 % Fe. This means, that a solution with a concentration of 1 % Ta, relatively to iron, will necessarily contain 20 times more of Nb. Such a high concentration of one element is apt to endanger the determination of the contents of the other elements. Besides, the preparation of a concentrated acid solution with such high a Nb-content presented some difficulties. The standard solutions were obtained as follows:

We prepared separately a HF-solution of ferro-niobium, containing 1.2128 g of the metal per 20 ml solution, and a HCl-solution of iron containing 5.92 g Fe per 100 ml. Of this solution 47.15 ml were mixed with the Nb-solution and

References p. 389.

evaporated in a Pt-disk. Next the solution was introduced into a paraffined standard flask of 50 ml and was diluted with HCl up to the mark. In this way we obtain a solution of the same total concentration as those of the solutions used for evaluating the other elements, while the concentrations relatively to Fe, amount for Ta to 1.235 % and for Nb to 20.96%. Traces of Mn, Cr and Ti were also present.

Starting from this solution the various standardising-solutions for finding the Nb- and Ta-contents were obtained by successive diluting with a Fe-solution containing 2 g Fe per 25 ml. The relative concentrations of the various solutions are given here:

% Nb :	20.96	6.06	1.93	0.632	0.2104	0.070	0.0233
% Ta :	1.235	0.355	0.113	0.0373	0.0123	+	+

As, in the case of carbon-steel, only contents of 1 % or less are of importance, it will be clear that the presence of Ta will have no appreciable influence on the evaluation of Nb in these solutions. That the reverse will also be true cannot be predicted with certainty, considering the high concentration of Nb relatively to Ta.

The curves yielding the contents of these metals were obtained from spectra photographed with these solutions under the same conditions as those, used by us for the determination of the other metals in C-steel.

From the spectra of the strongest solutions, in which the lines are exceedingly numerous, a few pairs of lines were selected, suitable for the evaluation of Nb and Ta. The analysis-lines of Nb and Ta are not disturbed by others. With higher Cr-contents, however, Nb 3130.8 Å and Cr 3132.05 Å may blend, so that one has then to be very careful. A close search was also made for any possible blends of the Nb- and the Ta-lines with those used for the other elements. Apart from Ti 3349.4 Å, which coincides with Nb 3349.07 Å, all lines used were free from coincidences, when Nb-and Ta-concentrations are lower than 2 %. For contents, higher than 2 %, care must be taken by measuring some of the analysis lines indicated. Such concentrations, however, do not occur in C-steel.

Table V and Fig. 7 show the results obtained.

TABLE V

Anal.-lines		value of $\Delta\varepsilon$ for rel. % of						m ($\Delta\varepsilon$)
Nb	Fe	6.06 %	1.93 %	0.632 %	0.2104 %	0.070 %	0.0233 %	
3130.8	3116.6	0.798	0.406	—0.0060	—0.4030	—0.665	+	0.0160
2883.3	2880.8	0.138	—0.276	—0.713	+			0.0148
Ta	Fe	1.235 %	0.355 %	0.113 %	0.0373 %			
2653.3	2669.5	0.201	—0.258	+				0.0240
2685.1	2669.5	0.0692	+					—

References p. 389.

As appears from these values, the Nb-content can be evaluated down to 0.1 %, while a line remains still visible at 0.05 %. For Ta, the sensitivity is less. The Ta-content can be determined down to 0.3 %; at 0.1 % the presence of a Ta-line becomes doubtful. For Nb the reproducibility obtained amounts, for concentrations from 0.5 % to 1.0 %, for the pair of lines Nb 3130.8/Fe 3116.6 to 4 % and for the pair of lines Nb 2883.3/Fe 2880.8 to 3.7 %.

For Ta it amounts, for a concentration of 1.0 %, for the pair of lines Ta 2653.3/Fe 2669.5 to 6 %. This accuracy is sufficient for all cases, occurring in practice.

SUMMARY

1. The operating conditions are described for the spectrochemical analysis of iron and C-steel, using *solutions*. These invariably furnish a better average sample than if solid electrodes are employed. Solutions are, moreover, always homogeneous and the most widely different material, of any shape, and also finished products, can always be investigated ***under the same conditions.***

2. The technique described is based on SCHEIBE and RIVAS' method. As a light-source, however, we used the PFEILSTICKER interrupted a.c. arc.

3. The whole of the investigation was carried out with a HILGER *medium* spectrograph. The results are very satisfactory and prove that an apparatus of moderate dispersion can also serve very well for the spectrochemical analysis of steel.

4. Analysis-lines and standardising tables are given for the determination of the contents of Ni, Mn, Cr, Co, Ti, Al, Mo, V, Zr, As, Cu, Nb, and Ta in pure iron or C-steel.

RÉSUMÉ

1. Description du mode opératoire pour l'analyse spectrographique du fer et de l'acier, en utilisant des *solutions*. On obtient ainsi une homogénéité des échantillons meilleure que lorsque l'on utilise des électrodes solides. On peut d'autre part étudier les matériaux les plus différents ***dans les mêmes conditions.***

2. La technique décrite est basée sur la méthode de SCHEIBE et RIVAS. La source lumineuse est toutefois constituée par un arc intermittent à courant alternatif d'après PFEILSTICKER.

3. L'ensemble des recherches a été exécuté avec un spectrographe HILGER de dispersion moyenne. Les résultats sont très satisfaisants; ils montrent qu'un appareil à dispersion modérée peut être fort bien utilisé pour l'analyse spectrochimique de l'acier.

Des raies et des tables de références sont données pour le dosage de Ni, Mn, Cr, Co, Ti, Al, Mo, V, Zr, As, Cu, Nb et Ta dans le fer pur et l'acier au C.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Beschreibung der Arbeitsmethoden für spektrografische Analysen von Eisen und Stahl mit Benutzung von *Lösungen*. Mit diesen erhält man immer homogenere Durchschnittsproben als mit festen Elektroden. Man kann somit die verschiedenartigsten Produkte — auch ausgearbeitete — ***unter den gleichen Bedingungen*** untersuchen.

2. Die beschriebene Technik ist auf der Methode von SCHEIBE und RIVAS basiert. Als Lichtquelle benutzen wir jedoch den PFEILSTICKER Abreissbogen mit Wechselstrom.

3. Die gesamte Untersuchung wurde mit einem HILGER *medium* Spektrografen ausgeführt. Die Resultate waren sehr befriedigend und beweisen, dass ein Apparat mit mässiger Dispersion auch sehr gut zur spektrochemischen Stahlanalyse verwendet werden kann.

4. Standardlinien und Tabellen werden für die Bestimmung des Gehaltes an Ni, Mn, Cr, Co, Ti, Al, Mo, V, Zr, As, Cu, Nb und Ta in reinem Eisen oder C-Stahl gegeben.

References p. 389.

REFERENCES

1 J. R. CHURCHILL, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 17 (1945) 66.
2 KELLEMAN AND O. SCHLIESZMANN, *Metallbörse*, 17 (1927) 1069, 1125.
3 G. SCHEIBE, *Arch. f. Eisenhüttenwesen*, 4 (1930–31) 580, Gruppe E_1, 164.
4 O. SCHLIESZMANN AND K. ZÄNKER, *Archiv f. Eisenhüttenwesen*, 10 (1937) 383.
5 M. F. HASLER, C. F. HARVEY, AND H. W. DIETERT, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 15 (1943) 101.
6 SEITH AND HESSLING, *Z. Elektroch.*, 49 (1943) 210.
7 J. H. COULIETTE, *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 15 (1943) 732.
8 J. D. GRAHAM AND H. F. KINCAID, *Metals and Alloys*, Aug. 1944.
9 T. M. HESS AND L. G. REINHARDT, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 104.
10 S. D. STEELS AND J. M. JOHNSTON, *J. Soc. Ch. Ind.*, 64 (1945) 278.
11 R. A. WOLFE AND R. G. FOWLER, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 86.
12 E. K. JAYCOX, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 175.
13 J. L. SAUNDERSON AND T. M. HESS, *Metal Progress*, May 1946, 947.
14 B. BEISEL DULL AND L. J. HIBBERT, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 53.
15 C. J. NEUHAUS, *J. Optical Soc. Am.*, 33 (1943) 167.
16 M. F. HASLER AND H. W. DIETERT, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 751.
17 P. R. IRISH, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 226.
18 G. H. DIEKE AND H. M. CROSSWHITE, *J. Optical Soc. Am.*, 35 (1945) 471.
19 R. W. LINDHURST, M. F. HASLER, AND H. W. DIETERT, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 358.
20 J. GILLIS, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 38.
21 G. SCHEIBE AND A. RIVAS, *Z. angew. Ch.*, 49 (1936) 443.
22 K. PFEILSTICKER, *Z. Elektroch.*, 43 (1937) 719; *Z. Metallk.* 30 (1938) 211.
23 R. BRECKPOT, *Spectrochimica Acta*, 1 (1938) 137.
24 R. SCHMIDT, *Rec. trav. chim.*, 60 (1941) 378.

Received February 24th, 1947

LA RÉACTION DE PARRI ET LES SULFONAMIDES

par

CH. LAPIÈRE

Université de Liège (Belgique)

Laboratoire d'analyse des médicaments (Directeur: Prof. C. Stainier)

Lorsqu'au cours d'une analyse on veut s'assurer de la présence d'un barbiturique, on peut utiliser la réaction de PARRI[1] ou une réaction analogue à celle-ci, telle que celle de ZWIKKER[2].

Il est cependant important d'attirer l'attention sur le manque de spécificité de ces réactions, surtout quand elles sont pratiquées sur des solutions assez concentrées. LACHAUX[3] avait déjà traité la question et cité un certain nombre de substances donnant la même réaction, à savoir, une coloration bleu violet. Au cours de nos travaux, nous avons remarqué que le sulfathiazol donnait également une coloration intense comparable à celle donnée par les barbituriques, quand on opérait sur des solutions de l'ordre de 1 %.

ZWIKKER et LACHAUX ont recherché quelle était la formule du dérivé obtenu avec le véronal. Ils ont préparé le complexe cobalteux et après analyse, ils sont d'accord pour lui attribuer la formule:

$$(\text{Barbiturique})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2$$

ZWIKKER constata qu'en augmentant la quantité d'ammoniaque, il obtenait un dérivé rouge de formule: $(\text{Barb.})_2\ [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$.

Dans le dernier cas, il s'agirait donc d'un dérivé du Co^{+3}.

Nous nous sommes proposés de voir si le produit obtenu avec le sulfathiazol correspondait au même schéma et nous avons opéré comme suit: 0.5 g de sulfathiazol et 0.2 g de nitrate de cobalt(II) sont dissous dans 8 ml de méthanol; on ajoute 1 ml de solution d'ammoniaque à 10 % et il se produit une coloration violette intense; en ajoutant encore 1 ml d'ammoniaque, la solution se trouble et se décolore en abandonnant un produit rose cristallisé. Ce produit est recueilli, lavé à l'alcool méthylique et séché à l'air libre; il est peu soluble dans l'alcool méthylique et l'acétone; nous avons fait sur ce produit les déterminations suivantes:

Dosage du cobalt	9.5 %
Dosage de NH_3	2.7 %
Perte de poids à 110° . .	11.5 %

Lors de la détermination de la perte de poids à 110°, nous avons constaté que le

Bibliographie p. 392.

produit rose devenait bleu. Ce dérivé bleu est très soluble dans le méthanol et dans l'acétone, en communiquant à ces solvants la coloration caractéristique obtenue lors de la réaction de PARRI.

Nous avons dosé dans ce produit le cobalt et le NH_3.

Cobalt	10.5 %
NH_3	0 %

Les produits rose et bleu sont des dérives du Co^{+2}.

Le produit en solution dans le méthanol ou l'acétone, traité par la solution d'ammoniaque à 10 % régénère le produit rose.

Lors de la dessication, le produit rose a donc perdu l'ammoniaque et l'eau.

Nous pouvons dès lors tirer les conclusions suivantes:

1. Le produit rose obtenu en présence d'un excès d'ammoniaque, répond à la formule

$$(\text{Sulfathiazol})_2\text{Co}(NH_3).3H_2O$$

	Pourcentages calculés	Pourcentages trouvés
Cobalt	9.07 %	9.5 %
NH_3	2.6 %	2.7 %
H_2O	8.4 %	8.8 %

2. Le produit bleu obtenu par dessication du produit précédent répond à la formule

$$(\text{Sulfathiazol})_2\text{Co}$$

	Pourcentage calculé	Pourcentage trouvé
Cobalt	10.2 %	10.5 %

3. Le produit bleu remis en solution dans le méthanol communique à ce solvant une coloration bleu violet; cette solution traitée par l'ammoniaque abandonne un produit rose cristallin. La coloration obtenue lors de la réaction de PARRI est donc due à ce produit bleu qui est le sel de cobalt(II) du sulfathiazol; ce dérivé ne correspond donc pas au même schéma que le complexe donné par les barbituriques.

Nous avons alors essayé si d'autres sulfonamides donnaient la réaction et en quelle mesure il était possible d'éviter la confusion d'un sulfamidé avec un barbiturique par la seule réaction de PARRI.

En solution saturée (environ 1 %), le sulfathiazol donne une coloration violette intense: la sulfapyridine (environ 0.5 %) et la sulfadiazine (environ 0.15 %) également en solution saturée, ne donnent qu'une légère coloration. Les colorations obtenues avec ces trois produits ne sont néanmoins pas stables en présence d'un excès d'alcali.

Bibliographie p. 392.

Nous avons recommencé la réaction sur des solutions à 1‰ de véronal et des solutions à 1‰ également de différents sulfamidés. Dans ces conditions le véronal donne encore une coloration violette intense; le sulfathiazol, la sulfapyridine et la sulfadiazine ne donnent à cette concentration qu'une très faible coloration. Cette coloration est toutefois suffisante pour prêter à confusion lorsqu'on ne connaît pas la quantité de produit qui entre en jeu.

Il est donc important d'attirer l'attention sur cette cause d'erreur, d'autant plus que les sulfamidés précipitent également par le réactif au sulfate de cuivre et pyridine, renseigné également pour les barbituriques par ZWIKKER[2]. Nous nous réservons de déterminer la formule de ces complexes dans une communication ultérieure.

RÉSUMÉ

Dans la réaction de PARRI, certains sulfamidés donnent des colorations qui peuvent prêter à confusion avec les barbituriques. Le sulfathiazol donne une coloration violette intense; la sulfapyridine et la sulfadiazine donnent une coloration violette faible.

La coloration est due au sel de cobalt(II) du sulfathiazol.

En présence d'un excès d'ammoniaque, il se forme un produit rose insoluble répondant à la formule $(Sulfathiazol)_2Co(NH_3)\cdot 3H_2O$.

SUMMARY

In PARRI's reaction certain sulphonamides give colourations which may lead to confusion with barbiturates. Sulphathiazole gives an intense violet colour; sulphapyridine and sulphadiazine give a weak violet colour.

In the case of sulphathiazole the colour is due to its cobalt(II) salt. In the presence of an excess of ammonia there is formed an insoluble rose-coloured product corresponding to the formula $(Sulphathiazole)_2Co(NH_3)\cdot 3H_2O$.

ZUSAMMENFASSUNG

In der PARRI'schen Reaktion geben gewisse Sulfamide Färbungen, die zur Verwechslung mit Barbituraten führen können. Sulfathiazol gibt eine intensive Violettfärbung; Sulfapyridin und Sulfadiazin geben eine schwache Violettfärbung.

Die Färbung stammt von dem Kobalt(II) salz des Sulfadiazols. Bei Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak bildet sich ein unlösliches rosafarbenes Produkt, dass der Formel $(Sulfathiazol)_2Co(NH_3)\cdot 3H_2O$ entspricht.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. PARRI, *Boll. chim. farm.*, 36 (1924) 401.

[2] J. J. L. ZWIKKER, *Pharm. Weekbl.*, 68 (1931) 975.

[3] M. LACHAUX, *Contribution à l'étude des éliminations urinaires par la méthode du relargage* P. VIROL (Colombes) p. 83.

Reçu le 6 août 1947

MÉTHODE PRATIQUE DE DOSAGE AMPÈROMÉTRIQUE DU MANGANÈSE

par

G. GOFFART, G. MICHEL ET TH. PITANCE

Laboratoires de Chimie Analytique de l'Université de Liège (Belgique)

INTRODUCTION

La méthode de dosage du manganèse décrite ici s'inspire directement du titrage *potentiométrique* mis au point par LINGANE et KARPLUS[1]. Celui-ci se caractérise par l'oxydation des ions Mn^{+2} en Mn^{+3}, stabilisés par engagement dans un complexe pyrophosphorique, au moyen d'ions MnO_4^{-1}.

L'équation suivante rend compte des proportions stoechiométriques de la réaction:

$$4\,Mn^{+2} + 15\,H_2P_2O_7^{-2} + MnO_4^{-1} + 8\,H^{+1} = 5\,[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{-3} + 4\,H_2O.$$

Le complexe pyrophosphorique du manganèse trivalent possédant une intense coloration rouge violacé, le terme du titrage ne peut être mis en évidence que par l'emploi d'une méthode électrométrique.

Quoique le saut de potentiel qui se produit au voisinage du point équivalent soit relativement grand, la méthode potentiométrique proposée par les auteurs présente, même dans sa forme la plus simple, des inconvénients d'ordre pratique: emploi d'une électrode de référence (au calomel), manipulation d'un interrupteur et fréquentes lectures du potentiel au cours du titrage, enfin nécessité d'un galvanomètre très sensible (env. 0.03 μA par division) et d'une forte résistance, fixe, il est vrai.

A plus forte raison, s'il est fait usage de la méthode potentiométrique classique (méthode d'opposition), le titrage est-il encore plus compliqué.

Dans notre tentative de simplifier le procédé de dosage de LINGANE et KARPLUS, et en particulier de le rendre pratiquement utilisable dans les laboratoires industriels, nous nous sommes laissé guider par les considérations suivantes:

a. Tout d'abord, il est assez naturel de penser à remplacer l'électrode de référence au calomel, fragile et encombrante par une électrode métallique inerte et de constituer ainsi ce que l'on est convenu d'appeler un système d'électrodes bimétalliques. La nouvelle électrode métallique doit présenter par rapport à la solution

[1] J. J. LINGANE et R. KARPLUS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 191.

un potentiel constant, ou du moins variant assez peu, au cours du titrage, de sorte que c'est l'électrode indicatrice de platine qui impose ses variations de potentiel au système, mettant ainsi en évidence la montée rapide du potentiel d'oxydo-réduction aux environs du point équivalent[2].

b. On a aussi imaginé[3] d'utiliser des électrodes d'un même métal, généralement le platine, que l'on différencie en les polarisant extérieurement par passage d'un faible courant; la différence de potentiel entre les deux électrodes varie souvent suffisamment pour permettre la détection du point équivalent. Il importe de bien se représenter que ce potentiel mesuré ne correspond pas à un véritable potentiel d'oxydo-réduction (résultant d'un état d'équilibre), mais est fonction de la chute ohmique (et donc de l'intensité) dans le circuit polarisant qui comprend d'ailleurs une très forte résistance.

c. En vue de simplifier le montage aussi bien que la manipulation, on a ensuite proposé de remplacer la mesure de potentiel par une lecture continue d'intensité: FOULK et BAWDEN[4] en ont fait l'application aux électrodes de platine polarisées, puis FURMAN et WILSON[5] au système d'électrodes bimétalliques platine-tungstène. Ces derniers auteurs utilisent un circuit comprenant un galvanomètre d'une sensibilité de 0.5 μA et d'une résistance d'environ 50000 ω destinée à réduire l'intensité et par conséquent le phénomène parasite de polarisation qui tend à égaliser les potentiels. Dans cette méthode, la différence de potentiel existant entre les électrodes est proportionnelle à l'intensité mesurée (le facteur de proportionnalité étant la résistance du circuit extérieur) de sorte que, si du moins la polarisation est négligeable, l'intensité variera au cours du titrage, comme le potentiel que l'on pourrait déterminer par la méthode classique.

d. La méthode de FOULK et BAWDEN, dite du "dead-stop end-point" ne peut plus guère être envisagée comme une méthode potentiométrique. En effet, en appliquant une faible différence de potentiel (10–15 mV) entre deux électrodes par ailleurs identiques et en suivant au moyen d'un galvanomètre les variations d'intensité dans ce circuit, ce que l'on constate c'est l'aptitude plus ou moins grande des substances en solution à réagir aux électrodes; car ce sont ces réactions d'oxydo-réduction qui conditionnent le passage du courant. L'intensité ne sera notable que s'il existe simultanément dans la solution, une substance capable de prendre des électrons à la cathode et une autre capable d'en céder à l'anode; la différence de potentiel minimum requise pour cette électrolyse devant être inférieure à la faible tension appliquée. Cette dernière condition est évidemment toujours remplie si les deux réactions d'électrodes sont les mêmes au sens près; mais il faut encore que ces réactions s'effectuent avec une vitesse suffisante dans un sens comme dans l'autre.

---

[2] Voir notament: H. H. WILLARD et F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2504. R. G. VAN NAME et F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 9.

[3] H. H. WILLARD et F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2516; 45 (1923) 84, 623, 645, 715, 928, 933. R. G. VAN NAME et F. FENWICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 19.

[4] C. W. FOULK et A. T. BAWDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2045.

[5] N. H. FURMAN et E. B. WILSON Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 277.

Cette méthode basée sur la variation du courant d'électrolyse résultant d'une tension déterminée se classe donc logiquement parmi les méthodes ampèrométriques dont elle est une forme particulièrement pratique. Le terme du titrage se marque, en effet, soit par un retour au zéro de l'aiguille du galvanomètre, soit dans d'autres cas par une brusque et forte déviation. Sous cette forme primitive la méthode manque néanmoins de généralité, car il faut que l'arrivée au terme s'accompagne d'un changement radical dans le degré de polarisation d'une au moins des deux électrodes.

e. On a tenté enfin de simplifier encore et en même temps de généraliser la méthode de FOULK et BAWDEN en supprimant la force électromotrice appliquée de l'extérieur[6]; on la remplace par la différence de potentiel qui apparaît spontanément en employant des électrodes de nature différente. Cette modification peut encore être avantageuse si l'anode est constituée par un métal attaquable; elle est alors constamment dépolarisée car elle est toujours capable de fixer des électrons en abandonnant ses propres ions à la solution. Le dispositif auquel on arrive de la sorte ne diffère apparemment de celui de FURMAN et WILSON que par la suppression de la forte résistance intercalée dans le circuit; le principe de son fonctionnement est pourtant très différent. En effet, comme nous le montrerons dans ce qui suit, la variation subite d'intensité qui marque la fin du titrage résulte bien plus d'un changement de l'état de polarisation de la cathode que d'un saut de potentiel. En ce sens, on peut dire qu'en diminuant progressivement la résistance du circuit extérieur, on réalise le passage continu de la potentiométrie à l'ampèrométrie.

MISE AU POINT DE LA MÉTHODE. INTERPRÉTATION

1. TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE AVEC ÉLECTRODES BIMÉTALLIQUES Pt–W

Dans nos premiers essais, nous avons remplacé l'électrode de référence au calomel par un fil de tungstène, ce métal nous paraissant pouvoir jouer ici le rôle d'électrode inerte. L'expérience a confirmé jusqu'à un certain point cette hypothèse: la courbe 1 de la figure 1 montre que le potentiel du tungstène, constamment négatif par rapport au calomel, s'élève assez fortement lors de l'addition des premières portions de permanganate, puis ne varie plus guère au cours de la suite du titrage et enfin ne manifeste qu'une tendance fort atténuée à reprendre son ascension au-delà du point équivalent. La courbe 3 représentant l'évolution du potentiel du platine par rapport à celui du tungstène, montre qu'un saut de potentiel relativement grand permet de déceler très facilement le terme du titrage.

Si cependant l'électrode de tungstène est susceptible de remplacer avantageuse-

[6] R. F. BRANN et M. H. CLAPP, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 30. J. GUZMAN et C. VINCENTE, *Bol. acad. cienc. exactes fis. quim.* (*Madrid*), I, No. 2 (1935) 15.

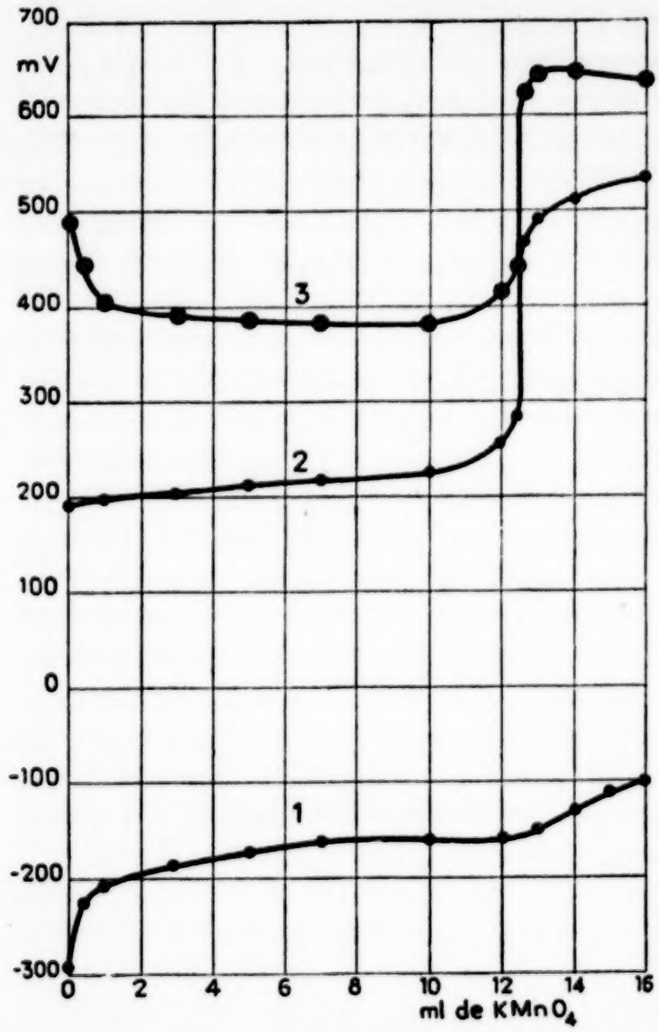


Fig. 1. Potentiel des électrodes au cours du titrage. Courbe 1: W – calomel saturé. Courbe 2: Pt – calomel saturé. Courbe 3: Pt – W.

ment l'électrode de référence gênante, son fonctionnement n'en reste pas moins totalement inconnu. C'est cette circonstance qui nous a incités à rechercher une autre électrode métallique dont le comportement à priori plus simple faciliterait une tentative d'interprétation. Nous avons fixé notre choix sur l'argent, métal peu électropositif ne présentant pratiquement qu'une seule valence et dont la plupart des composés sont bien connus.

II. TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE AVEC ÉLECTRODES BIMÉTALLIQUES

Pt–Ag

Dès le début l'électrode d'argent nous est apparue comme devant donner satisfaction. Comme le montre la figure 2, son potentiel, très légèrement supérieur à celui de l'électrode au calomel, reste parfaitement constant pendant tout le cours du titrage et ne s'élève que de façon insignifiante dans les environs du point équivalent. Les courbes représentant respectivement la différence de potentiel Pt–Ag et Pt–calomel sont pratiquement superposables, mais constamment décalées l'une par rapport à l'autre de quelques dizaines de mV.

Le potentiel de l'électrode d'argent varie d'ailleurs en fonction de la concentration en ions Cl^{-1} de la solution. Cette électrode se comporte exactement comme si elle était recouverte d'une mince couche de AgCl, de sorte qu'à sa surface existe la relation:

$$|Ag^{+1}| = \frac{10^{-10}}{|Cl^{-1}|}$$

Le potentiel de l'argent par rapport à l'électrode saturée au calomel, se calcule par la formule de NERNST:

$$E = 0.56 + 0.059 \log |Ag^{+1}| = -0.03 - 0.06 \log |Cl^{-1}|$$

Nous avons vérifié la validité de cette dernière relation avec une bonne approximation; en particulier, la solution ayant servi au tracé des courbes était environ 0.1 M en ion Cl^{-1} et nous voyons que le fil d'argent se place à un potentiel de 30 mV comme prévu.

Cette conception de l'origine du potentiel a été confirmée de façon plus directe: un fil d'argent recouvert au préalable de AgCl (en s'en servant comme anode au cours d'une électrolyse d'une solution chlorhydrique) présente le même potentiel qu'un fil vierge. Un fil recouvert de $Ag_4P_2O_7$ utilisé au cours d'un titrage (solution environ 0.01 M en Cl^{-1} possède par contre un potentiel initial beaucoup plus élevé (230 mV), mais qui décroît au cours du temps; ces deux faits s'interprètent aisément si l'on admet que le pyrophosphate d'argent plus soluble que le chlorure est peu à peu remplacé par celui-ci.

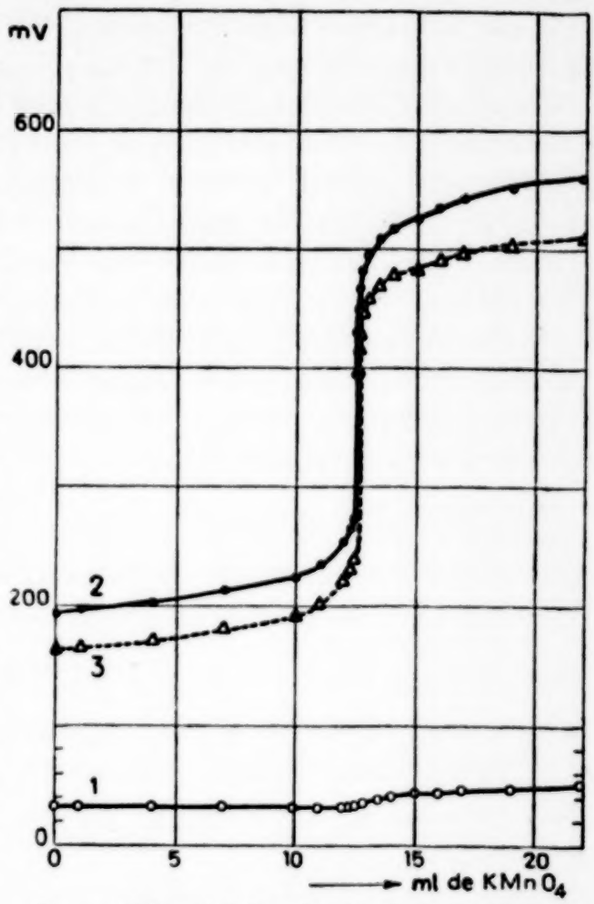


Fig. 2. Potentiel des électrodes au cours du titrage. Courbe 1: Ag – calomel saturé. Courbe 2: Pt – calomel saturé. Courbe 3: Pt – Ag.

Il a été de plus constaté que l'addition d'un peu d'iodure à la solution fait tomber le potentiel de l'argent en dessous de celui de l'électrode au calomel; le produit de solubilité de AgI est, en effet, inférieur à celui de AgCl.

En résumé, nous pouvons conclure de ces essais que le fil d'argent plongé dans une solution pyrophosphorique contenant une minime quantité de chlorures, se comporte bien comme une électrode Ag-AgCl dont le potentiel n'est fonction que de la concentration en ions Cl^{-1}. Le pyrophosphate de sodium que nous avons employé contenait des traces de chlorures; dans le cas contraire, il serait donc bon, en vue d'obtenir un potentiel stable, d'en ajouter un peu à la solution chaque fois qu'il est fait usage de l'électrode d'argent. (Dans ce qui suit nous avons toujours travaillé avec des solutions au moins 0.1 M en ions Cl^{-1}).

III. APPLICATION DE LA MÉTHODE DU "DEAD-STOP" DE FOULK ET BAWDEN

Nous avons tenté d'appliquer au titrage du manganèse, l'élégante méthode de FOULK et BAWDEN parce que nous avons été séduits par la netteté avec laquelle le terme se manifeste, au cours des titrages iodométriques notamment. Nous avons

utilisé le même dispositif que ces auteurs avec un galvanomètre à aiguille LEEDS et NORTHRUP 2320 d (sensibilité 0.4 μA/div.; résistance 1000 ω).

Un premier titrage a été entrepris avec une solution de p_H 6.5 environ, en appliquant entre les deux électrodes de platine une différence de potentiel d'une quinzaine de mV. Lorsqu'on ferme le circuit, l'aiguille dévie fortement puis revient rapidement au zéro. En laissant alors couler le permanganate, on ne constate que des déviations momentanées, même en dépassant largement le terme du titrage. Si à ce moment on ajoute un peu d'iodure, l'aiguille se colle à l'extrémité de l'échelle. Par contre, quand l'iodure est ajouté avant le titrage, la déviation n'est que progressive, mais elle est totale bien avant le terme.

Nous pouvons conclure de ces essais que le système oxydo-réducteur présent dans la solution pendant le titrage:

$$Mn^{+2} \text{ (complexe pyrophosphorique)} \rightleftharpoons Mn^{+3} \text{ (complexe pyrophosphorique)} + e$$

n'est pas suffisamment réversible, au moins dans un sens, pour dépolariser les électrodes. L'addition d'iodure en faisant apparaître le système:

$$3\,I^{-1} \rightleftharpoons I_3^{-1} + 2\,e$$

parfaitement réversible, permet le passage du courant. L'eau oxygénée[7] provoque le même effet, la cathode étant dépolarisée par la réaction:

$$H_2O_2 + 2\,H^{+1} + 2\,e \rightarrow 2\,H_2O$$

et l'anode par

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^{+1} + 2\,e$$

En substituant aux électrodes de platine, deux fils d'argent entre lesquels on applique une différence de potentiel de 25 à 50 mV, nous sommes parvenus à mettre nettement en évidence le terme du titrage par une forte déviation permanente de l'aiguille. Dans ces conditions, en effet, l'anode est constamment dépolarisée

$$Ag \rightleftharpoons Ag^{+1} + e$$

et la cathode le devient dès que subsiste la moindre trace de permanganate:

$$MnO_4^{-1} + 8\,H^{+1} + 4\,e \rightarrow Mn^{+3} \text{ (complexe)} + 4\,H_2O$$

Dans un travail déjà ancien (1897) mais tombé dans l'oubli, SALOMON[8] propose une méthode galvanométrique de titrage des chlorures basée sur le même principe: il applique une différence de potentiel entre deux électrodes d'argent plongeant dans la solution de chlorure et titre au nitrate d'argent; au terme, un faible excès d'ions Ag^{+1} dépolarise la cathode et un galvanomètre intercalé dans le circuit enregistre le passage d'un courant.

En conclusion, la méthode du "dead-stop" est parfaitement applicable à notre dosage du manganèse à condition d'utiliser une anode attaquable électrochimiquement par le permanganate.

[7] D. R. CLIPPINGER et C. W. FOULK, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 216.
[8] E. SALOMON, *Z. Elektroch.*, 4 (1897) 71.

IV. TITRAGE AMPÈROMÉTRIQUE AVEC ÉLECTRODES BIMÉTALLIQUES Pt–Ag

Nous avons déjà dit, à propos de l'étude potentiométrique de l'électrode d'argent, qu'elle se place à un potentiel inférieur à celui du platine. Si donc, nous laissons débiter spontanément la pile ainsi constituée, le fil d'argent tiendra lieu d'anode attaquable et par conséquent dépolarisée. Cependant il ne passera un courant durable que s'il existe dans la solution un oxydant capable de fixer, avec une vitesse suffisante, les électrons libérables par la cathode. Or, nous avons déjà constaté que le complexe pyrophosphorique du manganèse trivalent, seul oxydant présent dans la solution tant que le terme n'est pas atteint, est incapable de dépolariser la cathode. Il est donc à prévoir, et l'expérience le confirme, qu'un galvanomètre intercalé dans le circuit ne présentera une déviation permanente que si l'on a ajouté un léger excès de permanganate.

En vue de mettre au point une méthode pratique de dosage du manganèse basée sur les données précédentes, nous avons systématiquement entrepris l'étude des différents facteurs susceptibles d'influer sur l'exactitude et la netteté du terme.

a. Influence de la résistance du circuit

Au cours d'un même titrage, nous avons relié les deux électrodes par l'intermédiaire de différentes résistances connues (depuis 250 jusqu'à 100000 ω), et mesuré au moyen d'un voltmètre à lampes(*) la différence de potentiel existant entre les fils de platine et d'argent. La figure 3 représente les résultats obtenus. On y voit qu'en laissant débiter la cellule à travers une résistance de 100 000 ω la polarisation est déjà presque totale avant le terme, puisque le potentiel tombe d'une moyenne de 250 mV en circuit ouvert à une dizaine de mV seulement. Pour une résistance inférieure à 10 000 ω, le potentiel reste pratiquement nul tant que le terme n'est pas atteint.

Au voisinage du point équivalent,

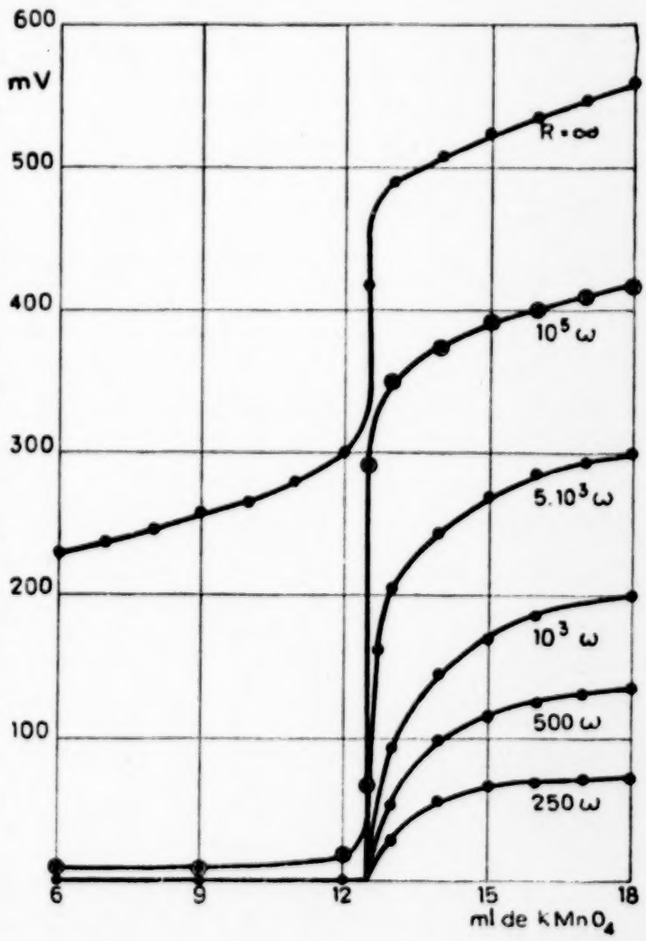


Fig. 3. Influence de la résistance du circuit extérieur sur la différence de potentiel existant entre les électrodes Pt – Ag.

(*) pH-mètre MACBETH à lecture directe étalonné de manière qu'une division corresponde à 4 mV, ou bien pH-mètre COLEMAN modèle 3 D: 1 division = 5 mV.

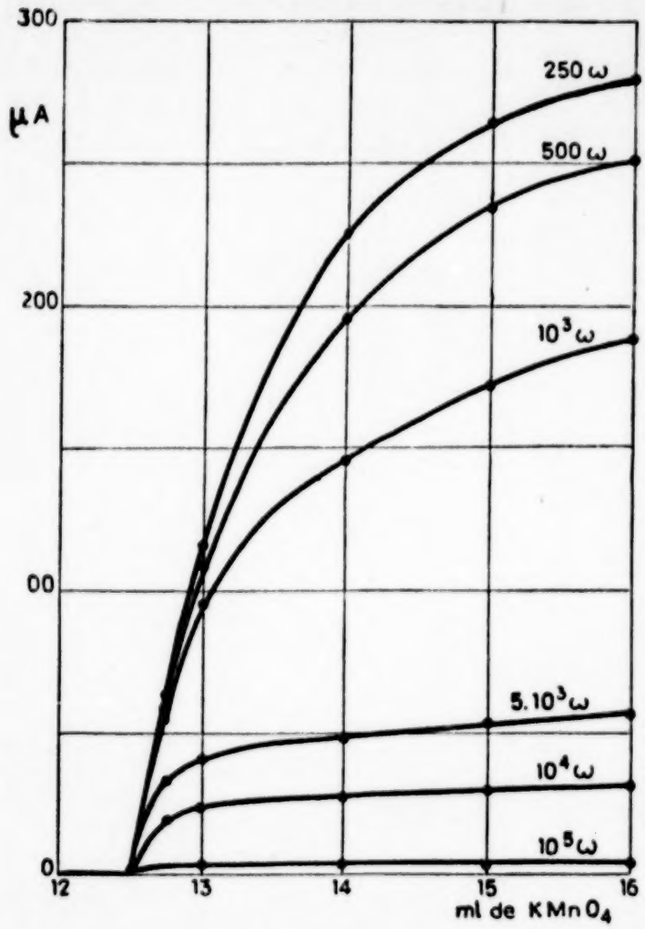


Fig. 4. Influence de la résistance du circuit extérieur sur l'intensité du courant (électrodes Pt-Ag)

le potentiel s'élève dans tous les cas d'une manière plus ou moins brusque, mais on voit que ce "saut de potentiel" est le plus grand lorsque la résistance est de l'ordre de 100 000 ω*). Si celle-ci diminue, on constate que le saut de potentiel, bien que s'atténuant, présente une *origine* de plus en plus nette et coïncidant de mieux en mieux avec le point équivalent.

Les courbes de la figure 4 sont déduites des précédentes en substituant en ordonnées les intensités, calculées à partir de la loi d'OHM $\left(i = \frac{E}{R}\right)$, aux potentiels mesurés. Au premier coup d'oeil, on ne peut manquer d'être frappé par la nette différence d'allure de ces courbes lorsque la résistance varie de 5000 à 1000 ω. L'augmentation d'intensité qui marque le terme est d'autant plus forte et plus subite que la résistance est plus faible (il n'est pourtant guère avantageux de descendre en dessous de 1000 ω). Le galvanomètre dont nous disposions ayant une résistance propre de 1000 ω et une sensibilité suffisante, puisque la déviation est totale pour un courant de 6 μA, il est donc tout indiqué de le raccorder directement aux électrodes sans autre résistance extérieure. On peut prévoir, en effet, et nous l'avons vérifié directement, que si une résistance supplémentaire de 9000 ω peut convenir en pratique quoiqu'étant superflue, une résistance additionnelle de 99000 nécessite l'emploi d'un galvanomètre plus sensible et partant plus coûteux.

b. Influence de l'excès de permanganate

Ayant adopté définitivement une résistance de 1000 ω, qui est celle de notre galvanomètre, nous nous sommes proposés d'examiner de plus près l'influence d'un excès de dépolarisant cathodique (MnO_4^{-1}) sur l'intensité. Tant que le terme

* Dans leur dispositif simplifié, LINGANE et KARPLUS (*loc. cit.*) employaient d'ailleurs une résistance de 300 000 ω, mais ils mesuraient directement l'intensité qui, comme nous allons le voir, varie alors relativement peu.

n'est pas atteint, celle-ci reste très faible, inférieure dans la plupart des cas (voir plus loin l'influence du p_H) à 0.6 μA, ce qui correspond à moins de 2 divisions du galvanomètre.

La courbe de la figure 5 montre que l'intensité croît d'abord linéairement en fonction de l'excès de permanganate, puis tend vers un palier dont la hauteur dépend d'ailleurs fortement du degré d'agitation du liquide. Plus en effet, le courant est intense et plus l'entourage de la cathode tend à s'appauvrir en ions MnO_4^{-1} par rapport au reste de la solution.

Seule la partie linéaire de la courbe nous intéresse parce qu'au cours d'un titrage, on vise à ne dépasser le terme que le moins possible. Si donc on fait abstraction de la partie incurvée, on retrouve bien l'allure caractéristique d'une courbe de titrage ampèrométrique[9] formée de deux droites qui se rencontrent au point équivalent.

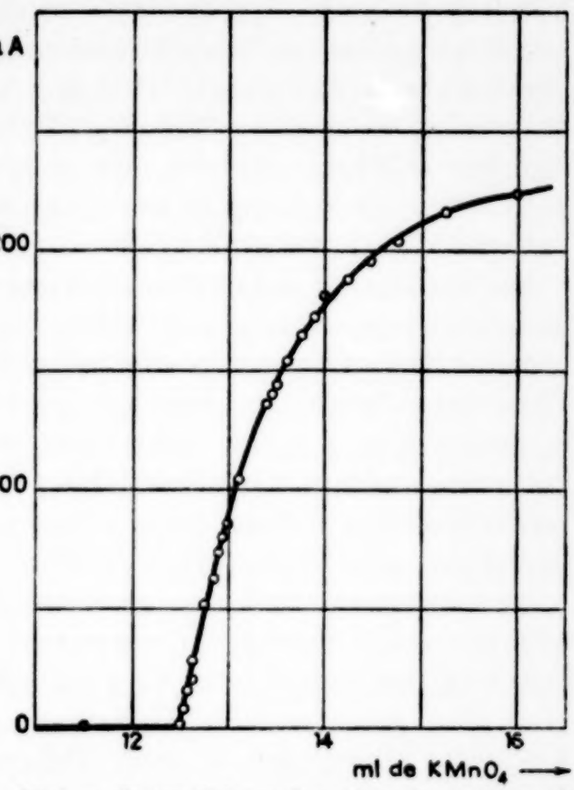


Fig. 5. Intensité en fonction du volume de permanganate 0.02 M, la cellule débitant à travers une résistance de 1000 ohms.

L'intensité atteint une centaine de μA pour 0.5 ml de $KMnO_4$ 0.02 M en excès, soit une augmentation de 1 μA ($\sim$ 2 divisions) pour 0.005 ml; la déviation du galvanomètre est donc totale pour 0.03 ml de permanganate en excès. Dans ces conditions le terme du titrage se manifeste de façon particulièrement nette par une forte déviation permanente et souvent complète du l'aiguille du galvanomètre provoquée par l'addition d'une dernière goutte de permanganate. Il est encore possible, moyennant un peu plus d'attention, d'utiliser une solution titrée dix fois plus diluée, soit 0.002 M: la dernière goutte de réactif provoque cette fois une déviation durable très faible (de l'ordre de deux divisions), mais néanmoins parfaitement perceptible. En cas de doute, il est d'ailleurs toujours loisible d'ajouter une goutte supplémentaire qui doit provoquer une nouvelle déviation au moins aussi importante que la première.

c. Influence du p_H et de la concentration en pyrophosphate

Il résulte de l'étude potentiométrique de LINGANE et KARPLUS (*loc. cit.*) que plus le p_H de la solution est bas, plus son potentiel d'oxydo-réduction est élevé; ce phénomène est général lorsque la forme oxydée prend des ions H^{+1} pour passer

[9] I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Polarography*, New-York, 1946.

à la forme réduite. Nous pouvons en conclure, qu'indépendamment de la polarisation qui joue un rôle essentiel avec notre dispositif, la différence de potentiel entre le platine et l'argent (insensible au p_H) va tendre à s'accroître lorsque le p_H diminue. Reste alors à envisager l'influence du p_H sur la polarisation cathodique. Celle-ci doit être attribuée à la difficulté qu'éprouve le complexe manganique à prendre des électrons à la cathode. Or, la stabilité de ce complexe doit dépendre du p_H, puisqu'il dérive d'un acide faible.

KOLTHOFF et WATTERS[10] ont démontré par une étude polarographique que, du moins entre p_H 2 et 5, le complexe répond à la formule $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{-3}$, ce qui n'exclut d'ailleurs pas la possibilité qu'il ne perde des ions H^{+1} à des p_H supérieurs. Dans une solution pyrophosphorique l'ion $H_2P_2O_7^{-2}$ prédomine entre p_H 2 et 6.7 et c'est vers p_H 4.35 que le complexe précité doit avoir une stabilité maximum; à p_H 8.0, par contre, c'est l'ion $HP_2O_7^{-3}$ qui est le plus abondant et l'on doit s'attendre à ce que le complexe soit moins riche en hydrogène et possède de ce fait une charge négative supérieure à trois.

L'expérience nous a appris qu'entre p_H 5 et 8, la polarisation cathodique est pratiquement totale tant qu'il n'y a pas de permanganate en excès. Vers p_H 4.0, par contre, il passe un courant de 3 à 4 μA, bien avant que le terme ne soit atteint et il n'est guère possible d'effectuer un titrage dans ces conditions. A p_H 2.5, l'intensité atteint 50 μA après addition de la moitié seulement de la quantité théorique de permanganate.

Ces faits tendent à prouver que seuls des complexes manganiques moins hydrogénés que celui envisagé par KOLTHOFF et WATTERS ne peuvent dépolariser notablement la cathode; ceci pourrait s'expliquer par la charge négative élevée que transportent ces ions. A un p_H donné, la stabilité des complexes manganiques dépend évidemment aussi de la quantité totale de pyrophosphate; celle-ci doit être d'autant plus grande qu'il y a plus de manganèse ou d'autres ions métalliques formant des complexes pyrophosphoriques.

Nous tirerons de ce qui précède la conclusion pratique que le titrage peut s'effectuer convenablement entre p_H 5 et 8, pourvu que la quantité de pyrophosphate soit suffisante.

d. Influence des ions gênants

Parmi les ions gênants les plus importants sont ceux qui faussent le schéma stoechiométrique, soit en consommant du permanganate, soit en se substituant à lui pour oxyder les ions manganeux; les premiers sont des réducteurs tels que nitrites et sulfites, les seconds des oxydants comme les chromates ou le chlore. Il est clair que des substances de ce genre doivent absolument être exclues. Une autre catégorie de substances à éliminer est constituée par celles qui, bien que ne modifiant pas l'aspect quantitatif de la réaction, agissent comme dépolarisant cathodique: le type en est l'iode.

[10] J. M. KOLTHOFF et J. J. WATTERS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 8; 16 (1944) 187.

Nous avons vérifié qu'aucun élément susceptible d'accompagner le manganèse dans ses minerais et alliages ne se montrait gênant dans l'application de notre méthode de titrage ampérométrique. Le vanadium signalé par LINGANE et KARPLUS comme pouvant causer des difficultés, a retenu particulièrement notre attention. Le vanadium pentavalent est, en effet, plus ou moins réduit à la valence 4 par les ions manganeux et, à l'état tétravalent, il n'est réoxydé que lentement par le permanganate. Ce phénomène se traduit dans notre procédé, surtout si le p_H est petit, par des déviations assez fortes, mais passagères de l'aiguille, un peu avant le terme. Néanmoins, la quantité de vanadium tolérable sans inconvénient est très grande; nous avons effectué tout-à-fait normalement le titrage d'une solution de p_H 8.0 contenant 500 mg de vanadium sous forme de métavanadate d'ammonium, soit douze fois la quantité de manganèse.

Nous avons de plus constaté au cours d'un titrage effectué vers p_H 6.0 en présence de 250 mg de vanadium, que l'aiguille ne revenait jamais au zéro, mais indiquait le passage d'un courant de 2 μA (soit 5 divisions). Ce phénomène, qui ne gêne en rien la perception du terme, semble dû à une légère action dépolarisante de l'ion vanadique.

MODE OPÉRATOIRE

a. Attaque de l'échantillon

D'une façon générale on attaque par un acide approprié une quantité de substance à analyser telle qu'elle contienne entre 2 et 100 mg de manganèse, suivant la teneur. L'attaque terminée, on dilue à 50–100 ml et on porte à l'ébullition un temps suffisant pour éliminer éventuellement les produits gazeux de la réaction (chlore, vapeurs nitreuses, etc.). Si l'acide nitrique a été employé, il est recommandé d'ajouter alors un g d'urée ou d'acide sulfamique pour assurer l'élimination totale de l'acide nitreux.

On peut aussi attaquer comme précédemment une quantité de substance 5 fois plus grande et transvaser la solution obtenue dans un flacon jaugé de 250 ml; on prélève alors à la pipette des portions aliquotes de 50 ml, ce qui permet d'effectuer plusieurs titrages consécutifs.

S'il y a un résidu d'attaque, il est parfaitement inutile de le séparer par filtration pour autant qu'il ne retienne pas des quantités appréciables de manganèse.

b. Préparation de la solution à titrer

La solution provenant de l'attaque est versée dans 200 à 300 ml de solution saturée de pyrophosphate de sodium. Il est préférable que le précipité qui apparaît transitoirement se redissolve complètement par agitation, sinon forcer un peu la dose de pyrophosphate. On ajuste alors le p_H entre 6.0 et 8.0 (papier indicateur) en ajoutant selon le cas, de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium. Si l'on n'a pas été amené jusqu'ici à se servir d'acide chlorhydrique, ajouter 2 g de chlorure de sodium.

c. Dispositif électrométrique

On plonge dans la solution un fil d'argent bien propre, de surface quelconque et un fil de platine d'environ 0.05 cm de diamètre et 10 cm de longueur, enroulé en hélice. Ces deux fils* sont raccordés chacun à une borne d'un galvanomètre à aiguille; (si cet appareil n'a pas de graduation bilatérale, le fil de platine doit être relié à la borne positive.) Les caractéristiques du galvanomètre peuvent varier entre les limites suivantes:

Sensibilité: 0.25 à 1 microampère par mm.

Résistance: 250 à 2000 ohms.

Période: inférieure à 3.5 secondes.

Lorsqu'on ferme le circuit l'aiguille dévie d'abord fortement, puis revient peu à peu vers sa position d'équilibre et indique finalement une intensité généralement inférieure à 1 μA. Quand l'aiguille reste fixe on peut commencer le titrage.

d. Titrage

On laisse couler d'une burette une solution de permanganate de potassium 0.02 à 0.002 M suivant la teneur plus ou moins forte en manganèse. Il est essentiel que pendant le titrage, le liquide soit bien agité (agitateur mécanique); il faut de plus éviter que du permanganate n'ayant pas encore réagi ne vienne au contact de l'électrode de platine, ce qui provoquerait des oscillations gênantes de l'aiguille du galvanomètre. Pendant presque tout le cours du titrage, l'aiguille reste pratiquement immobile; à l'approche du terme les déviations momentanées augmentent d'amplitude et l'on est amené à réduire le débit de la burette. Les dernières gouttes de permanganate doivent être ajoutées une à une, tant que l'aiguille revient à sa position initiale; le terme est atteint lorsque l'on observe une déviation permanente. Comme confirmation, on peut laisser tomber une goutte supplémentaire: la déviation doit s'accroître notablement. L'importance de la déviation indiquant le terme dépend évidemment de la concentration en permanganate: une goutte de permanganate 0.02 M en excès provoque une déviation correspondant approximativement à 10 μA.

e. Calcul du résultat

Il ne faut pas perdre de vue qu'un ion MnO_4^{-1} oxyde ici 4 ions Mn^{+2} contrairement à ce qui se passe dans la méthode classique de VOLHARD.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

En vue d'éprouver l'exactitude de la méthode, nous avons tout d'abord effectué de nombreux titrages de solutions manganeuses préparées par réduction d'un volume connu du permanganate destiné au titrage; la réduction quantitative au

* L'entretien de ces électrodes est extrêmement simple, il suffit après emploi de les rincer d'un jet d'eau distillée.

stade manganeux a été obtenue simplement par évaporation à sec de la solution de permanganate en présence d'acide chlorhydrique en excès. Dans ces conditions le titrage doit nécessiter un volume de permanganate égal au quart de celui prélevé pour la réduction; nous avons toujours trouvé effectivement qu'une solution manganeuse préparée à partir de 50 ml de permanganate en consommait 12.50 ± 0.02 pour arriver au terme.

Nous avons vérifié de cette manière que même des quantités relativement grandes des ions suivants étaient sans influence sur l'exactitude du titrage:

Cl^{-1}, SO_4^{-2}, NO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, ClO_3^{-1}, AsO_4^{-3}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Al^{+3}, Mg^{+2}, Sn^{+4}, Sb^{+5}, Pb^{+2}, Cr^{+3}, V^{+5}, Mo^{+6}, W^{+6}, U^{+6}.

Nous avons alors entrepris de doser le manganèse dans les substances suivantes:

Minerai (pyrolusite)	41.66 ± 0.02 %
Ferromanganèse	78.75 ± 0.08 %
Spiegel	12.30 ± 0.03 %
Acier ordinaire	1.66 ± 0.01 %

On trouvera dans le tableau suivant quelques détails concernant le dosage du manganèse dans certains alliages plus particuliers; nous insistons sur le fait qu'il n'a été effectué *aucune* séparation:

Cupromanganèse:	29.24
Mn : 29.20; Cu : 69.00; Fe : 0.98	29.18
Sn : 0.24; Si : 0.21; Al : 0.15	29.18
Zn : 0.06; P : 0.077	29.21
	29.21 ± 0.03 %
Laiton:	1.325
Mn : 1.32; Cu : 59.80; Zn : 32.32	1.325
Al : 3.71; Fe : 1.05; Ni : 0.80	1.317
Pb : 0.68; Sb : 0.18; P : 0.035	1.320
	1.325 ± 0.004 %
Aluminium:	2.173
Mn : 2.16; Al : 85.05; Cu : 8.44	2.162
Cd : 1.87; Fe : 0.91; Zn : 0.53	2.173
Mg : 0.43; Pb : 0.25; Si : 0.31; Sn 0.05	2.162
	2.165 ± 0.006 %
Acier au chrome-nickel:	0.418
Mn : 0.45; Ni : 3.91; Cr : 1.12	0.420
Si : 0.21; C : 0.13; P : 0.03; S : 0.02	0.425
	0.420 ± 0.003 %

Acier au vanadium:	0.563
Mn : 0.57; Si : 1.75; C : 0.59	0.575
V : 0.19	0.578
	0.575
	0.560
	0.557
	0.566
	0.568 ± 0.006 %

En terminant, nous nous faisons un plaisir d'exprimer ici à Messieurs les Professeurs EDM. LECLERC et G. DUYCKAERTS toute notre reconnaissance de leurs précieux encouragements et du vif intérêt qu'ils n'ont cessé de porter à ce travail.

RÉSUMÉ

L'ion Mn^{+2} est oxydé quantitativement en Mn^{+3} (complexe) au cours du titrage par MnO_4^{-1} en milieu approximativement neutre et en présence d'un excès d'ions pyrophosphoriques. Nous avons trouvé que le terme de ce titrage se manifeste très nettement et exactement par emploi d'un dispositif électrométrique très simple. Un fil de platine et un fil d'argent plongeant dans la solution sont raccordés directement chacun à une borne d'un galvanomètre à aiguille: le courant ainsi décelé reste très faible pendant tout le titrage et croît brusquement au point équivalent.

Ce titrage peut s'effectuer très rapidement; on est utilement averti de l'approche du terme par une nervosité plus grande de l'aiguille du galvanomètre.

Il n'y a pratiquement pas d'ions gênants à éliminer, ce qui confère à cette méthode une grande généralité ainsi qu'une grande simplicité d'application.

SUMMARY

A practical method is described for the determination of manganese by amperometric titration.

The Mn^{+2} ion is oxidized quantitatively into Mn^{+3} (complex formation) by titration with permanganate in approximately neutral pyrophosphate solution. We have found that the end point of this titration appears both very clearly and accurately by using a most simple electrometric device. A platinum and a silver wire dipping in the solution are connected directly to a pointer galvanometer. The so revealed current remains very low during the titration and suddenly increases at the equivalence point.

This titration can be effected quickly. The growing instability of the pointer usefully warns of approaching end point.

There is practically no interference from foreign ions and therefore the method can be applied widely and easily.

ZUSAMMENFASSUNG

Beschriebung einer praktischen Methode zur Bestimmung von Mangan durch amperometrische Titrierung.

Mn^{+2} wird quantitativ zu Mn^{+3} (Komplexbildung) oxydiert, indem man mit Permanganat in annähernd neutraler pyrophosphathaltiger Lösung titriert. Wir fanden dass der Endpunkt

dieser Titrierung unter Benützung einer ganz einfachen elektrometrischen Anordnung sehr scharf und genau messbar ist. Ein aus Platin- und Silberdrähte bestehendes, in die Lösung tauchendes, Elektrodenpaar wird unmittelbar mit einem tragbaren Galvanometer verbunden. Der Strom, der auf diese Weise sichtbar wird, bleibt während des ganzen Laufes der Titrierung schwach um am Aequivalenzpunkte plötzlich zuzunehmen.

Diese Titrierung kann schnell erfolgen und die Nähe des Endpunktes macht sich durch die steigende Unbeständigkeit des Galvanometerausschlags vorteilhaft bemerkbar.

Es gibt fast keine störenden Ionen, wodurch diese Methode wegen ihrer bequemen und weitläufigen Anwendung höchst empfehlbar wird.

Reçu le 6 août 1947

ÉTUDE CRITIQUE DU DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DE MAGNÉSIUM

par

MELLE SIMONNE PELTIER ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le dosage du calcium en présence d'au moins 20 fois son poids de magnésium n'a jamais été résolu de façon vraiment satisfaisante. En effet, au contact d'un grand excès de ce dernier, il y a des entraînements notables. Le nombre des publications traitant des précautions à prendre dans le cas de la méthode classique, dite à l'oxalate, laisse pressentir que le problème n'est pas simple. Cependant, cette analyse présente, selon nous, un grand intérêt pratique, en chimie minérale d'abord, pour l'estimation des produits industriels (magnésie commerciale retirée de l'eau de mer par la méthode à la chaux, p. ex.), en minéralogie (dosage des dolomies, des giobertites), et, surtout, en chimie biologique. C'est pourquoi, il nous a semblé opportun de faire une étude critique de toutes les méthodes pondérales proposées jusqu'à ce jour, de sélectionner les meilleures et d'en rechercher éventuellement des nouvelles.

Toutes les opérations mentionnées dans ce travail ont été faites avec des liqueurs titrées de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium telles que le mélange à titrer renfermât 5 % de calcium et 95 % de magnésium.

Trois méthodes seulement sont satisfaisantes: a) la méthode simple au tungstate; b) la méthode double au sulfate-oxalate qui demande toutefois cinq fois plus de temps que la première; c) une double variante de la méthode à l'oxalate.

A. PRÉCIPITATION PAR UN TUNGSTATE

SAINT SERNIN[20] avait déjà remarqué dès 1913 que le tungstate de sodium précipitait quantitativement le calcium, mais sans se préoccuper de la présence du magnésium. La méthode fut étudiée aussi par CONGDON, EDDY et MILLIGAN[6]. Nous l'avons mise au point de la façon suivante:

Dans 70 ml de la solution à doser dont le p_H est compris entre 7 et 8 et dont la température est maintenue à 80°, on verse 2 ml du réactif contenant 190 g de tungstate de sodium (pur pour analyses) par litre. On agite intérieurement mais sans frotter les parois, jusqu'à ce que le précipité soit complètement formé. Le

Bibliographie p. 416.

dépôt cristallin, octaédrique, gagne rapidement le fond du vase; on l'abandonne au refroidissement pendant une demi-heure, le jette sur un creuset de Gooch ou de verre fritté No. 3; le lavage s'effectue avec 20 ml d'eau chaude et le séchage s'opère à 110° pendant une heure. La présence de chlorure d'ammonium en trop grand excès empêche la précipitation. Nous avons d'ailleurs, dans un mémoire précédent*, étudié d'une façon précise les conditions de la calcination. Le facteur d'analyse pour CaO est 0.1944. Voici le résultat de deux analyses faites par cette méthode:

1. Calculé pour CaO: 0.0470 g (en présence de 1.055 g de MgO)	Trouvé: 0.0481 g
2. Calculé pour CaO: 0.0445 g (en présence de 1.055 g de MgO)	Trouvé: 0.0442 g

Un autre dosage dans lequel le volume de la solution avait été réduit à 30 ml donna une erreur en excès de 10 %, par suite de l'entraînement du magnésium.

Comme les seuls tungstates solubles sont celui de magnésium et ceux des métaux alcalins, il faudra, dans une analyse générale, éliminer par les procédés connus, les autres cations donnant des tungstates insolubles.

Le tungstate de calcium est soluble seulement dans l'acide chlorhydrique, concentré et chaud. Les acides forts, dilués, donnent, à chaud, un précipité jaune d'acide tungstique. Il est, de plus, insoluble dans l'acide acétique bouillant et dans la soude chaude.

Signalons que de leur côté, RINCK et MLLE OSTERTAG[19] utilisent aussi le tungstate alcalin, en vue du dosage colorimétrique, par retour, du calcium.

APPLICATIONS

a. Analyse d'une giobertite. L'échantillon considéré correspond au N° 110–12 de la collection du Museum de Paris et provient de St. Pandelon (Landes). L'attaque de la substance finement pulvérisée, s'effectue par l'acide chlorhydrique concentré et chaud; une trace de fer (1 %) est éliminée par l'ammoniaque. La liqueur filtrée est ajustée à p_H 7 par une légère quantité d'acide chlorhydrique et le dosage se poursuit comme il a été indiqué plus haut.

Trouvé: 4.1 % de CaO.

(Une analyse antérieure, effectuée en dehors de nous, par la méthode double au sulfate-oxalate avait donné aussi 4.1 % de CaO).

b. Analyse d'une magnésie marine. Le point de départ est une fraction du traitement par la chaux du chlorure de magnésium contenu dans l'eau de la Méditerranée. La substance pulvérisée est dissoute dans l'acide chlorhydrique normal et chaud. Après élimination de la silice, de l'aluminium et du fer, nous avons procédé

* *Anal. Chim. Acta.* 1 (1947) 345.

au dosage du calcium (en présence des ions sulfurique, magnésium, potassium et sodium).

Trouvé: 5.5 % de CaO.

Des dosages antérieurs avaient donné aussi 5.5 % par la méthode au sulfate-oxalate ainsi que 87.28 % de MgO.

B. DOSAGE PAR UN OXALATE

Nous allons distinguer entre la méthode classique et ses nombreuses variantes.

a. Dosage classique. En milieu légèrement ammoniacal ou neutre, l'oxalate d'ammonium fournit toujours des résultats trop élevés pour la teneur en calcium aux doses adoptées. KARAOGLANOV[12] et, plus récemment, WRIGHT et DELAUNE[27] ont conseillé d'utiliser un excès considérable d'oxalate d'ammonium solide, en présence d'un peu de chlorure d'ammonium, dans la solution maintenue à 80°, pendant une demi-heure. La filtration a lieu à chaud, pour éviter la recristallisation du réactif et l'on fait la correction pour tenir compte de la solubilité de l'oxalate de calcium dans ces conditions. En suivant scrupuleusement les indications de ces auteurs, nous avons obtenu un résultat toujours trop fort:

Calculé pour CaO: 0.045 g Trouvé: 0.067 g.

Une double précipitation fut, dans chaque cas nécessaire, pour obtenir un nombre acceptable, sinon précis.

b. En présence de glycérol. Cette méthode, proposée par HAGER[9] et reprise récemment par WILLIAMS[26] repose sur le fait que si la magnésie est mélangée à 10 parties de glycérol dissous dans la solution d'acide oxalique, il ne se produit, à froid, aucun précipité, même après plusieurs heures; toutefois, la présence de glycérol n'empêche pas la précipitation à chaud.

Nous avons repris le procédé dans les conditions suivantes: Dans 80 ml de solution à titrer, on ajoute le glycérol, puis 2 g environ d'oxalate d'ammonium mélangé d'acide oxalique; on agite pendant 5 minutes jusqu'à formation du précipité et laisse reposer pendant 2 heures; on filtre et calcine. Les résultats sont tantôt par excès, tantôt par défaut:

Calculé pour CaO: 0.0445 g Trouvé: 0.0435 et 0.0460 g

c. En présence d'acide formique. Ce procédé nouveau, proposé par Mc RIEMAN[14] évite la post-précipitation du magnésium, suivant une technique méticuleuse. On ajoute lentement l'oxalate d'ammonium dans la solution chaude et acidifiée par l'acide formique, refroidit rapidement, ajuste au p_H 3.7 avec le formiate d'ammonium et attend finalement pendant 30 minutes, à 25°, avant de filtrer.

Calculé pour CaO: 0.0445 g Trouvé: 0.0455 g

Les variantes *b* et *c* sont donc acceptables mais leur emploi est bien compliqué.

d. En présence d'acide acétique. On sait que l'oxalate de calcium est insoluble

Bibliographie p. 416.

dans l'acide acétique, ce qui a conduit KALLAUNER et PRELLER[11], puis, plus récemment, NIKITINA[18], à faire la précipitation en présence de cet acide. L'opération s'effectue à froid, en solution diluée, en présence de chlorure d'ammonium et avec un excès d'oxalate d'ammonium; on filtre au bout de deux heures. Comme l'on part d'un grand volume de solution (300 ml), la filtration est assez pénible.

Calculé: 0.0222 g de CaO Trouvé: 0.020 g

e. En présence de pyridine. MURMANN[17] remplace l'ammoniaque par la pyridine et utilise l'acide oxalique libre; on précipite à chaud par cette base en solution diluée, versée jusqu'à neutralisation et filtre rapidement.

Calculé pour CaO: 0.0445 g Trouvé: 0.0410 g

La méthode est donc à rejeter.

f. En présence d'aniline. Le même auteur préconise aussi l'emploi de l'aniline. Lorsque la précipitation a lieu à froid, on doit attendre pendant 20 heures avant de filtrer. Le magnésium est entraîné en très grande quantité.

g. En présence de corps divers. Nous avons fait des essais similaires en présence d'urée, d'antipyrine et d'hexaméthylène tétramine. Les résultats numériques obtenus sont tout aussi mauvais.

Analyse du précipité impur de chaux. On vient de voir que l'oxalate de calcium entraîne souvent des quantités importantes d'oxalate de magnésium, à tel point que certains auteurs ont signalé avoir obtenu, en fin de compte, des précipités exclusivement composés de magnésie. Il arrive aussi que le résidu de la calcination possède le poids théorique, ceci d'une façon purement fortuite, et, cependant, il est souillé de magnésie. Il nous a donc paru intéressant de donner une analyse correcte du précipité obtenu. Or, nous sommes ici dans un cercle vicieux, puisque, précisément, ce problème est celui que nous essayons de résoudre. Pour en sortir, on pourrait tenter de mettre au point une méthode de spectrographie quantitative, mais, il est tout de même plus rapide d'utiliser un procédé mathématique banal, reposant sur les expériences suivantes.

En utilisant la thermobalance de CHEVENARD[5], nous avons suivi, en fonction de la température, la perte de poids qu'éprouvent l'oxalate de calcium $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ et l'oxalate de magnésium $C_2O_4Mg \cdot 2H_2O$ pris isolément. Les résultats sont donnés dans les Figures 1 et 2. On voit sur la première de ces courbes (déjà publiée dans ce recueil) que l'oxalate de calcium perd sa molécule d'eau jusqu'à 226°, reste anhydre jusqu'à 398° et perd alors brusquement l'oxyde de carbone. Le carbonate de calcium obtenu est stable sous la pression atmosphérique et en l'absence de gaz carbonique jusqu'à 660° environ. La dissociation classique commence alors et s'achève à 840°. Le dernier palier horizontal correspond à la chaux qui ne subit plus de perte de poids.

La dissociation de l'oxalate de magnésium est plus simple puisqu'elle comporte un palier de moins. Les deux molécules d'eau de cristallisation commencent à disparaître à 176°. De 233° à 397°, nous avons la zone de l'oxalate anhydre. Le

Bibliographie p. 416.

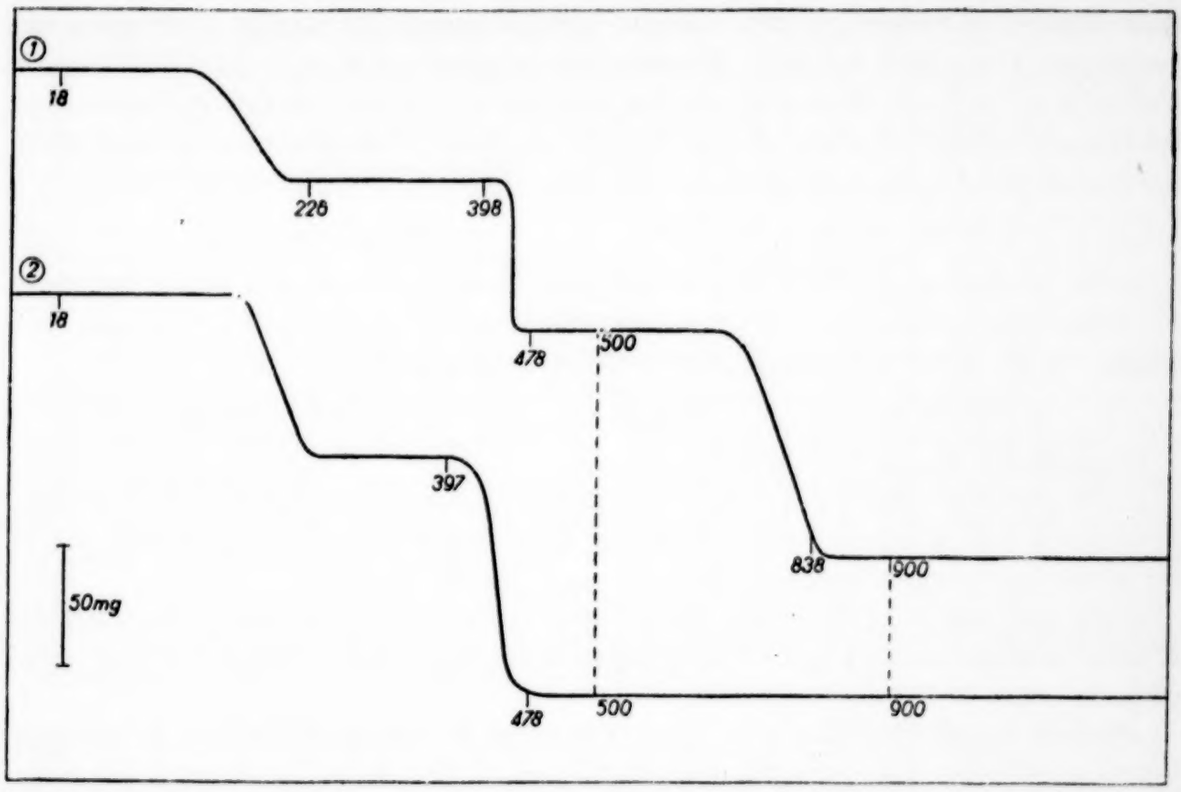


Fig. 1. Courbes de pyrolyse de l'oxalate de calcium (1) et de l'oxalate de magnésium (2)

gaz carbonique et l'oxyde de carbone se dégagent alors simultanément et instantanément, puis la magnésie apparaît dès 480°. Remarquons que la courbe ne laisse conclure à aucune formation de carbonate basique de magnésium.

En examinant ces deux graphiques, on voit que si le mélange des deux oxalates est porté entre 500 et 600° (en chiffres ronds), il se convertira en carbonate de calcium et magnésie, tandis que s'il est porté à 900° (ou au-dessus), son poids représentera la somme chaux plus magnésie.

Il est alors loisible de former deux équations de premier degré dont les inconnues x et y représentent les poids respectifs de calcium et de magnésium et les connues les poids m et n trouvés respectivement au cours des chauffages à 500° et à 900°, réalisés, bien entendu, sur la même prise d'essai

$$\frac{100\,x}{40} + \frac{40.32\,y}{24.32} = m$$

$$\frac{56\,x}{40} + \frac{40.32\,y}{24.32} = n$$

qui se simplifient en

$$2.5\,x + 1.66\,y = m$$

et

$$1.4\,x + 1.66\,y = n$$

D'où

$$x = (m-n)/1.1.$$

Bibliographie p. 416.

A titre d'exemple, un mélange synthétique formé de 0.1541 g d'oxalate de calcium monohydraté et de 0.0453 g d'oxalate de magnésium bihydraté a fourni $x = 0.0427$ g au lieu de 0.0422 g calculé. Les chauffages ont été faits dans un creuset calciné à l'avance dans un four à résistance muni d'un thermocouple soigneusement étalonné.

Il faut remarquer toutefois que ce procédé de contrôle ne donne pas la quantité de calcium ayant échappé à la précipitation quand un dépôt est surchargé en magnésium. Il faudra donc, dans la suite, imaginer une méthode similaire pour le traitement de la liqueur filtrée.

C. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE SULFURIQUE

C'est un procédé d'enrichissement, en ce sens qu'une deuxième précipitation (avec l'oxalate, p. ex.) est nécessaire pour obtenir un résultat acceptable. STOLBERG[23] indiqua une méthode suivant laquelle il précipita tout le calcium et tout le magnésium sous forme de sulfates. Celui de magnésium fut alors redissous dans l'alcool méthylique. Nous préférons, pour notre compte, la méthode de CANALS[3] dans laquelle, théoriquement, seul le calcium est transformé en sulfate; cet auteur utilise l'alcool éthylique.

Dans 15 ml de solution à doser, on verse 30 ml d'éthanol à 90 %, mélange par agitation, puis, laisse tomber goutte à goutte, 1 ml d'acide sulfurique à 50 %. On lave le précipité avec l'éthanol, le sèche à 105°, puis, on le dissout dans l'acide chlorhydrique normal, chaud. On effectue alors la précipitation par l'oxalate suivant la méthode classique. L'opération dure 10 heures.

Calculé pour CaO: 0.0445 g Trouvé: 0.0440 g

D. PRÉCIPITATION PAR UN MOLYBDATE

Par chauffage à l'ébullition d'une solution de chlorure de calcium et de molybdate d'ammonium, on obtient un précipité blanc, à peu près insoluble dans les solutions neutres. C'est en s'appuyant sur cette propriété que SMITH et BRADBURY[21] WILEY[25], GUREWITSCH et LOCHONOWA[8] ont dosé le calcium, mais, récemment IEVINS et GRINSTEINS[10] qui ont fait une étude détaillée de la précipitation du calcium sous forme de molybdate, ont indiqué que si le rapport CaO/MgO est faible, la précipitation du calcium est très incomplète, ce que nous avons confirmé à notre tour:

Calculé pour MoO_4Ca: 0.168 g Trouvé: 0.105 g

E. PRÉCIPITATION DU MAGNÉSIUM PAR L'HYDROXY-8 QUINOLÉINE

L'hydroxy-8 quinoléate (oxinate) de calcium est soluble dans une solution ammoniacale très chaude de chlorure d'ammonium alors que le sel de magnésium

Bibliographie p. 416.

correspondant est insoluble. C'est en se basant sur cette propriété que STREBINGER et REIF[24], puis YOSHIMATSU[28] ont séparé le calcium du magnésium. Dans la liqueur filtrée, le calcium était dosé par la méthode à l'oxalate. Les chiffres de STREBINGER et REIF, sans doute excellents, ne se rapportent pas aux teneurs étudiées ici. Nous avons obtenu par cette méthode des résultats bien trop faibles pour le calcium, ce métal étant entraîné à son tour par le magnésium.

Calculé: 0.0445 g de CaO Trouvé: 0.0380 g

F. PRÉCIPITATION SOUS FORME D'HEXANITRITONICKELATE (II) DE POTASSIUM ET DE CALCIUM

MOUSSERON et ASTRUC[16] avaient indiqué que le calcium pouvait précipiter quantitativement sous forme du complexe insoluble à froid dans l'eau

$$[Ni(NO_2)_6]CaK_2.3H_2O$$

que nous avons proposé précédemment d'écrire plutôt sous la forme

$$[Ni(NO_2)_6]\,[Ca(H_2O)_3]\,K_2$$

Comme les auteurs signalent que le magnésium ne précipite pas dans ces conditions, nous avons pensé qu'une méthode gravimétrique pouvait être développée en dosant par électrolyse le nickel associé au calcium dans ce complexe. Le réactif précipitant s'obtient en suivant les indications des auteurs précités.

En dosant une solution aqueuse ne contenant que du chlorure de calcium à l'aide de cette électrolyse (milieu d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque; 0.5 ampère sous 4 volts), le résultat est excellent:

Calculé: 0.094 g de Ni Trouvé: 0.094 g de Ni

Mais en répétant ce dosage en présence de magnésium, le précipité est toujours surchargé (p. ex.: 0.135 g au lieu de 0.094 g de nickel). De plus, il est de teinte légèrement plus foncée et soluble dans l'acétone à 20 %. On ne peut donc pas utiliser cette méthode en présence de magnésium, mais elle est excellente pour le cas du calcium seul.

G. ETUDE DE DIVERS RÉACTIFS

Nous avons essayé également les dosages, sous forme de tartrate, indiqué par BRÖNSTED[2] et KLING[13], sous forme d'iodate, mentionné par SONSTADT[22], sous forme de sulfite, suivant la méthode de CARRON[4]; mais, pour ces trois procédés, le magnésium qui est en grand excès dans la solution à doser, *empêche toute précipitation.*

La séparation du calcium à l'aide de l'acide picrolonique ne peut servir à le séparer du magnésium que si la teneur en ce dernier ne dépasse pas 10 fois le poids de calcium.

Bibliographie p. 416.

Nous n'avons pas pris en considération dans ce travail purement gravimétrique, la méthode de MALJAROFF[15] intéressante *a priori*, attendu qu'elle est mi-pondérale, mi-volumétrique et que son emploi est restreint à la prise d'essai des deux carbonates de calcium et de magnésium.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé un certain nombre d'essais qui n'ont pu convenir au dosage projeté, mais qu'il nous semble cependant intéressant de noter une fois pour toutes.

Réactifs	En présence de calcium	En présence de magnésium
Silicotungstate de sodium . .	pas de précipité	pas de précipité
Sel d'Erdmann.	id.	id.
Chromioxalate de potassium .	id.	id.
Cérinitrate d'ammonium . .	id.	id.
Sel de Reinecke	id.	id.
Hypophosphite de sodium. .	id.	id.
Thiosulfate de sodium . . .	id.	id.
Pyroantimoniate de potassium	léger précipité	léger précipité
Tellurite de sodium	précipité	précipité
Arsénite de sodium	id.	id.
Sélénite de sodium	id.	id.
Pyrophosphate de sodium . .	id.	id.
Palmitate de sodium	id.	id.
Oléate de sodium.	id.	id.
Stéarate de sodium	id.	id.

RÉSUMÉ

Cette étude critique montre que le dosage pondéral du calcium en présence d'au moins 20 fois son poids de magnésium ne peut être traité convenablement que par précipitation en: a) tungstate, b) oxalate, en présence de glycérol, c) oxalate, en présence d'acide formique, d) en sulfate, suivi d'oxalate.

En raison de sa rapidité et de sa facilité d'exécution, nous recommandons la méthode au tungstate. Nous l'avons appliquée avec succès au dosage de la giobertite et de la magnésie retirée de l'eau de mer.

Pour connaître la nature exacte du précipité d'oxalates formés dans la méthode classique, nous avons mis au point une méthode simple de calcul résultant de l'interprétation des courbes de pyrolyse obtenues à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD. Nous avons montré, enfin, que le dosage du calcium pouvait se ramener à une détermination électrolytique de nickel.

SUMMARY

This critical study shows that the gravimetric determination of calcium in the presence of at least 20 times its weight of magnesium can only be carried out conveniently by precipitation as: a) tungstate, b) oxalate in presence of glycerol, c) oxalate in presence of formic acid, d) sulphate, followed by oxalate.

By reason of its speed and ease of execution the tungstate method is recommended. It has been applied successfully to the analysis of magnesite and of magnesia derived from sea water.

To determine the exact nature of the precipitated oxalates produced in the classical method, a method of calculation has been applied resulting from the interpretation of the curves of pyrolysis obtained by the help of the CHEVENARD thermobalance. Finally it has been shown how an electrolytic determination of nickel can provide a determination of calcium.

Bibliographie p. 416.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende kritische Untersuchung zeigt, dass die gravimetrische Calciumbestimmung bei Anwesenheit von mindestens der 20-fachen Gewichtsmenge Magnesium nur durch Präzipitieren als a) Wolframat, b) Oxalat, bei Anwesenheit von Glyzerol, c) Oxalat, bei Anwesenheit von Ameisensäure, d) Sulfat, und danach Oxalat befriedigend ausgeführt werden kann.

Auf Grund ihrer Schnelligkeit und leichten Ausführbarkeit empfehlen wir die Methode mit Wolframat. Wir haben sie mit Erfolg zur Bestimmung von Giobertit und des aus Meerwasser erhaltenen Magnesiums angewandt.

Um die genaue Zusammenstellung des bei der klassischen Methode gebildeten Oxalatniederschlags kennen zu lernen, haben wir eine einfache Berechnungsmethode entwickelt, die sich aus der Interpretation der Pyrolysekurven, die mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD erhalten werden, ergibt. Wir haben schliesslich gezeigt, dass die Calciumbestimmung auf eine elektrolytische Nickelbestimmung zurückgebracht werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

1 BENEDETTI-PICHLER, *Z. anal. Chem.*, 64 (1924) 420.
2 BRÖNSTED, *ibid.*, 42 (1903) 15.
3 CANALS, *Bull. soc. chim.*, (4) 23 (1918) 422.
4 CARRON, *Ann. chim. anal.*, 17 (1912) 127.
5 CHEVENARD, DE LA TULLAYE, WACHE, *Bull. soc. chim.*, (5) 10 (1944) 41.
6 CONGDON EDDY, MILLEGAN, *Chem., News*, 128 (1924) 244.
7 DUVAL, *Bull. soc. chim.*, 5 (1938) 1020.
8 GUREWITSCH, LOCHONOWA, *Betriebslab.*, 3 (1934) 110.
9 HAGER, *Pharm. Zentralh.*, 22 (1881) 224.
10 IEVINS, GRINSTEINS, *Z. anal. Chem.*, 127 (1944) 20.
11 KALLAUNER, PRELLER, *Chem. Ztg.*, 36 (1912) 449.
12 KARAOGLANOV, *Z. anal. Chem.*, 124 (1942) 102.
13 KLING, *Bull. soc. chim.*, (4), 9 (1911) 355.
14 MC RIEMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 929.
15 MALJAROFF, *Mikrochemie*, 9 (1930) 457.
16 MOUSSERON, *Bull. soc. chim. biol.*, 12 (1930) 1014; 13 (1931) 831.
17 MURMANN, *Monatsh.*, 32 (1911) 105.
18 NIKITINA, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 1319.
19 RINCK, OSTERTAG, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1108.
20 SAINT-SERNIN, *ibid*, 156 (1913) 1019.
21 SMITH, BRADBURY, *Ber.*, 24 (1891) 2930.
22 SONSTADT, *Z. anal. Chem.*, 4 (1865) 97.
23 STOLBERG, *Angew. Chem.*, 17 (1904) 741.
24 STREBINGER, REIF, *Mikrochemie, Pregl-Festschrift*, (1929) 319.
25 WILEY, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 3 (1931) 127.
26 WILLIAMS, *Chem. Eng. Min.*, 31(1939) 504.
27 WRIGHT, DELAUNE, *Ind. Eng. Chem. Anal Ed.*, 18 (1946) 426.
28 YOSHIMATSU, *J. exp. Med. Tohoku*, 15 (1930) 355; 19 (1932) 155.

Reçu le 6 août 1947

A NEW SPOT-TEST FOR THE DETECTION OF SULPHITES AND SULPHUR-DIOXIDE

by

R. BELCHER

Department of Chemistry, The University of Aberdeen (Scotland)

AND

G. INGRAM

Courtaulds, Ltd., Research Laboratory, Maidenhead (England)

There are very few spot-tests available for the detection of the sulphite ion. Amongst those which have been recommended are the nickelous hydroxide test (induced oxidation to black nickelic hydroxide by the sulphur dioxide liberated)[1], the zinc nitroprusside test (formation of a red compound of unknown composition)[2] and the ferric ferricyanide test (reduction to Turnbulls blue)[3].

The first two reagents are used in the form of pastes and in the case of the nickelous hydroxide must be prepared fresh for each test. The ferric ferricyanide reagent is used in solution, but it deteriorates rapidly and cannot be used 20 minutes after its preparation. The two reagents often used on the macro-scale, potassium permanganate and potassium dichromate, are not altogether suitable for use on the micro-scale. The reaction with permanganate ion consists of a decolorisation, and the orange colour of the dichromate, particularly when traces are involved, masks the green colour of the chromic ion formed on reduction.

The following test has been developed as a result of a search for more suitable reagents for the detection of sulphites, with a view to adapting the method to the determination of sulphur dioxide.

A colorimetric method would be of particular use for the determination of traces of free sulphur dioxide, including that derived from the combustion of sulphur containing material. Such methods that are available for the detection of sulphur dioxide have not proved satisfactory when applied on a quantitative basis.

The method about to be described has shown, from preliminary experiments already carried out, that it has considerable possibilities of being extended to the micro-determination of sulphur dioxide. Further work towards this end is being continued.

EPHRAIM[4] has described a sensitive test for vanadium based on the following reaction:

$$V^{+5} + Fe^{+2} \underset{\text{Alkali}}{\overset{\text{Acid}}{\rightleftharpoons}} V^{+4} + Fe^{+3}$$

References p. 420.

the reaction going wholly to the left in alkaline solution. The test utilises the cherry-red coloration by ferrous ions with dimethylglyoxime.

Whilst investigating the reaction of sulphur dioxide with some of the vanadic acids, it occurred to us that the above reaction might be extended to the detection of sulphites.

It was found that when sulphur dioxide is allowed to come in contact with a drop of acidified ammonium metavanadate solution, the pentavalent vanadium is reduced to the tetravalent state (the reaction is quantitative in solutions containing about 2 % sulphuric acid). If the drop is then treated successively on spot-paper, with ferric chloride solution and dimethylglyoxime dissolved in ammonia solution, a cherry-red colour will be formed due to the ferrous ion produced.

A solution of ferric chloride, if carefully neutralised, may be used directly to react with sulphur dioxide, but it is not so effective in low concentrations as the ammonium vanadate reagent. Presumably this is because it does not react as readily as the vanadium salt, for it is well known that sulphur dioxide will only reduce ferric ions under controlled conditions of p_H. Other reagents, which yield characteristic colours with the ferrous ion, may be used in place of dimethylglyoxime. For example, α, α'-dipyridyl and o-phenanthroline are equally effective, an advantage being that the colours formed do not fade as is the case with the dimethylglyoxime.

Certain other ions such as sulphide, thiosulphate and nitrite evolve gases which also react with the reagent. These are readily masked so that the reaction becomes specific for sulphites. The sulphide and thiosulphate are masked in the usual way with mercuric chloride solution[2], and the nitrite by means of a solution of aniline hydrochloride.

Reagents Required

2 *N* sulphuric acid.
2 % solution of ferric chloride.
2 % solution of ammonium metavanadate dissolved in 2 *N* sulphuric acid.
1 % solution of dimethylglyoxime dissolved in 50 % ammonia solution.

Details of the Test

Place a fragment of the substance (or a drop, if in solution) in a FEIGL-KRUMHOLZ[5] gas reaction vessel and take up a drop of the ammonium vanadate solution in the tip of the bulb. Add two drops of 2 *N* sulphuric acid solution to the sulphite and replace the bulb stopper. Warm the vessel for 2 or 3 minutes, remove the bulb and blow the drop on to spot-paper. Treat with a drop of the ferric chloride solution and a drop of the dimethylglyoxime reagent. A cherry-red colour, which diffuses through the precipitated ferric hydroxide and fades in 2 to 3 minutes, indicates the presence of sulphite.

Tests on the limit of identification of the test show that 4 μg of sulphite ion may be detected.

References p. 420.

If sulphide or thiosulphate are present, add one drop of a saturated solution of mercuric chloride to the test drop and allow to stand for 1 to 2 minutes before adding the acid.

5 μg of sulphite may be detected in the presence of 100 times the amount of thiosulphate, or 300 times the amount of sulphide.

If nitrite is present treat similarly with a drop of a saturated solution of aniline hydrochloride.

6 μg may be detected in the presence of 1000 times the amount of nitrite ion.

SUMMARY

A new spot-test for sulphur dioxide and sulphites is described. The sulphur dioxide is allowed to come in contact with an acid solution of ammonium vanadate which is then treated successively with solutions of ferric chloride and ammoniacal dimethylglyoxime. The ferrous ions, produced by reaction with the reduced vanadium, react with the dimethylglyoxime to give the well-known cherry-red colour.

Other reagents for the detection of ferrous ions such as o-phenanthroline and dipyridyl may be substituted for dimethylglyoxime.

Thiosulphate, sulphide and nitrite react as well, but can be masked by the addition of mercuric chloride in the case of the first two; by the addition of aniline hydrochloride in the case of the nitrite.

The minimum amount of sulphite detectable is 4 μg.

Tests are in progress with the object of applying the method to the determination of sulphur dioxide.

Acknowledgment

One of us (G. INGRAM) is indebted to the Director of Research, Messrs. Courtaulds, Ltd., for permission to publish this paper.

RÉSUMÉ

Une nouvelle réaction à la touche pour déceler l'anhydride sulfureux et les sulfites est décrite.

On fait réagir l'anhydride sulfureux avec une solution acide de vanadate d'ammonium. La liqueur obtenue est traitée successivement par les solutions de chlorure de fer (III) et de diméthylglyoxime ammoniacale.

Le fer (II), formé par réduction au moyen du vanadium (IV) réagit avec la diméthylglyoxime pour donner la coloration rouge cerise bien connue.

On peut remplacer la diméthylglyoxime par d'autres réactifs du fer (II), tels que dipyridyle et o-phénanthroline.

Les anions thiosulfuriques, sulfhydriques et nitreux réagissent, mais les deux premiers peuvent être masqués par addition de chlorure de mercure (II) et dans le cas de l'anion nitreux, on le masque par addition de chlorhydrate d'aniline.

La plus petite quantité de sulfite décelable est 4 γ.

Les auteurs envisagent d'établir une méthode quantitative pour le dosage d'anhydride sulfureux, basée sur cette réaction.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue Tüpfelreaktion für Schwefeldioxyd und Sulfite wird beschrieben. Man lässt das Schwefeldioxyd mit einer sauren Ammoniumvanadat Lösung in Kontakt kommen, die dann mit Lösungen von Ferrichlorid und danach von ammoniakalem Dimethylglyoxim be-

References p. 420.

handelt wird. Die Ferro-ionen, die durch die Reaktion mit dem reduzierten Vanadium entstehen, reagieren mit dem Dimethylglyoxim und geben dadurch die wohlbekannte kirschrote Farbe.

Andere Reagentia zum Nachweis von Ferro-ionen, wie z.B. o-Phenanthrolin und Dipyridyl können an Stelle von Dimethylglyoxim benutzt werden.

Thiosulfat, Sulfid und Nitrit reagieren ebenfalls, können aber im Falle der beiden ersten durch Zufügung von Mercurichlorid, im Falle von Nitrit durch Zufügung von Anilinhydrochlorid maskiert werden.

Man kann so bis zu 4 μg Sulfit bestimmen.

Untersuchungen, um die Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd zu benutzen, sind im Gange.

REFERENCES

[1] F. FEIGL and E. FRÄNKEL, *Ber.*, 65 (1932) 545.
[2] F. FEIGL, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 1919, p. 199.
[3] G. B. HEISIG and H. LERNER, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 13 (1941) 843.
[4] F. EPHRAIM, *Helv.*, 14 (1931) 1266.
[5] F. FEIGL, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 1939, p. 13.

Received 14th August 1947

L'ORTHO-OXY-PHÉNYLFLUORONE, RÉACTIF SPÉCIFIQUE SOIT DU MOLYBDÈNE, SOIT DU CUIVRE

par

J. GILLIS, A. CLAEYS ET J. HOSTE

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Gand (Belgique)

L'étude comparative des propriétés analytiques de quelques dérivés de la fluorone a montré que l'*o*-oxy-phénylfluorone peut se comporter comme un réactif spécifique du molybdène ou du cuivre suivant les conditions de son emploi.

Stilliréaction du molybdène: Un *papier*, imprégné du réactif, reçoit successivement une goutte de la solution à analyser (rendue I *N* en HCl), puis une goutte d'une solution de KF et finalement une goutte de H_2SO_4 dilué. Seul le Mo (VI) provoque la formation d'une coloration rouge-carmin.

Stilliréaction du cuivre: Une goutte de la solution à analyser, portée sur une *plaque à godets*, reçoit d'abord une goutte de solution de KF, puis une goutte d'un mélange d'eau oxygénée et de tartrate de potassium. Le Cu^{+2} est le seul ion produisant un précipité de coloration indigo-violette dans ces circonstances.

I. INTRODUCTION

Prenant comme point de départ les travaux de P. WENGER, R. DUCKERT et CL. BLANCPAIN[1], nous avons consacré deux premières études, l'une[2] à la méthyl fluorone, comme réactif de Sb (III), l'autre[3] à la phénylfluorone, comme réactif du Ge (IV).

Nous avons poursuivi l'examen des propriétés analytiques des fluorones suivantes, dont la préparation a déjà été décrite par C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM[4], à savoir: la 9–phényl–2–3–4′–7–tétraoxyfluorone (*p*-oxy-phénylfluorone), la 9–phényl–2–2′–3–7–tétraoxyfluorone (*o*-oxy-phénylfluorone) et la 9–phényl–2–3–3′–4′–7–pentaoxyfluorone (dioxyphénylfluorone). Nous y avons joint également la 9-phényl–2–3–3′–7–tétraoxyfluorone (*m*-oxy-phénylfluorone), que nous avons préparée, afin de pouvoir disposer des trois isomères.

II. PRÉPARATION ET QUELQUES PROPRIÉTÉS DES OXY-PHÉNYLFLUORONES

Les recettes de préparation sont analogues à celles que nous avons utilisées précédemment. On dissout à chaud 5 g de triacétyloxyhydroquinone dans un

Bibliographie p. 428.

mélange de 30 ml d'eau et de 30 ml d'alcool éthylique à 94 %, auquel on a ajouté 4 ml d'acide sulfurique concentré. On additionne cette solution de 5 g d'aldéhyde (respectivement la *p*-oxy-benzaldéhyde, la salicylaldéhyde, l'aldéhyde protocatéchique et la *m*-oxybenzaldéhyde) et on laisse reposer le tout à 20° C pendant au moins une semaine. Le précipité du sulfate du composé correspondant de la fluorone est filtré alors et lavé par de petites portions d'alcool éthylique à 94 %, pour débarrasser le résidu d'autres produits de condensation qui ont pu se former et qui sont bien solubles dans l'alcool. En portant les sulfates des fluorones dans l'eau chaude, on en libère, par hydrolyse, les dérivés correspondants à l'état libre. Le rendement peut atteindre 2 grammes.

Les oxy-phénylfluorones libres sont des substances colorées en rouge; la dioxy-phénylfluorone a une couleur rouge brune avec un éclat verdâtre très prononcé.

Les fluorones sont peu solubles dans l'alcool, mais on peut augmenter notablement leur solubilité par addition d'acide chlorhydrique, ce qui a encore l'avantage d'accroître considérablement la stabilité de ces solutions. A l'encontre des autres composés, l'*o*-oxy-phénylfluorone est fortement soluble dans l'alcool.

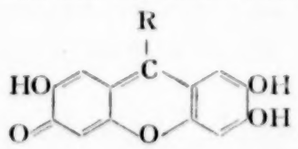
III. PROPRIÉTÉS ANALYTIQUES COMPARÉES DES FLUORONES ENVISAGÉES

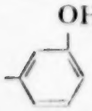
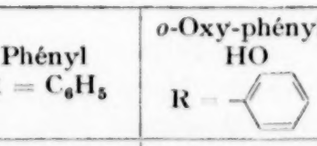
Leur action sur divers ions, en solution 1 *N* en HCl, est sélective et limitée aux éléments suivants; Sb, Sn, Ge, Mo, V, Fe, Ti et Zr. Le Tableau I résume les résultats obtenus pour les diverses fluorones.

La technique était la suivante: Une goutte de la solution de l'ion, à la concentration en poids de 1 % et à la fois 1 *N* en HCl, est déposée sur une plaque à godets et traitée par une goutte de la solution du réactif à 0.1 % dans l'alcool (légèrement acidulé).

TABLEAU I

RÉSULTATS OBTENUS POUR LES DIVERSES (POLYHYDROXY-) FLUORONES



	Méthyl R = CH_3	Phényl R = C_6H_5	*o*-Oxy-phényl 	*m*-Oxy-phényl	*p*-Oxy-phényl	Dioxy-phényl
Sb	↓ rouge vif	↓ carmin rouge	↓ rouge orange	↓ rouge carmin	↓ rouge vif	↓ rouge vif
Sn	jaune	↓ orange	lég. orange	lég. orange	orange	jaune
Ge	↓ lég. orange	↓ orange rouge	orange int.	↓ orange	↓ orange	↓ brun orange
Mo	↓ brun orange	↓ rouge vif	↓ rouge sombre	↓ lég. rouge vif	↓ rouge vif	↓ rouge brun
V	↓ lég. gris	↓ noir brun	↓ brun	↓ gris brun	↓ noir	↓ brun
Fe	jaune	lég. orange	jaune	jaune	jaune	jaune
Ti	jaune	↓ lég. rose	jaune	jaune	lég. orange	jaune
Zr	lég. orange	↓ orange rouge	jaune	lég. orange	jaune	jaune

Bibliographie p. 428.

Ce tableau nous montre qu'il n'y a pas de grandes différences entre les réactions des diverses fluorones. Pour un même ion, ce n'est généralement qu'une question de nuance ou d'intensité de coloration. C'est ce qui nous a conduit à choisir le réactif fournissant avec l'ion, que nous cherchions à caractériser de manière spécifique, une coloration suffisamment intense pour qu'elle puisse encore être reconnue en présence d'agents destinés à masquer la réaction des autres ions.

Cette façon de faire nous avait déjà permis de caractériser Sb (III) par la méthylfluorone en masquant la coloration due au Mo (VI) par l'action d'eau oxygénée (formation d'un permolybdate); de même avions-nous caractérisé le Ge (IV), de manière spécifique, en traitant par HCl 6*N* le précipité obtenu par la phénylfluorone, ce précipité étant insoluble pour le germanium, tandis que tous les autres ions sont rendus inactifs dans ces conditions.

IV. L'*o*-OXY-PHÉNYLFLUORONE COMME RÉACTIF DU MO (VI)

Nous sommes parvenus à rendre spécifique la réaction de l'*o*-oxy-phénylfluorone et du Mo (VI) en opérant comme suit.

Si on dépose une goutte d'une solution acide (I *N* en HCl) de Mo (VI) sur un papier imprégné du réactif, on obtient une coloration rouge intense. Toutefois les ions de l'As, du Ge, du V, du Fe, du Ti, de Sn et de Sb produisent des colorations dans les mêmes conditions (Cf. Tableau II, colonne 1).

L'addition d'une goutte de KF à 20 % fait virer à l'orange la couleur due au Fe, à As et à Sb, tandis que la coloration due au Mo augmente encore en intensité. D'autre part Cu^{+2}, dont la réaction originelle était négative, provoque maintenant l'apparition d'une couleur indigo-violette intense (cf. Tableau II, colonne 2). Cette dernière n'est pas stable toutefois en milieu légèrement acide.

Si on traite, par surcroît, à l'aide d'une goutte de H_2SO_4 0,5 *N*, la couleur indigo-violette vire au jaune. Cette dernière opération est également avantageuse en ce sens qu'elle provoque le virage de l'orangé au jaune des essais à blanc. Les résultats de ce traitement sont indiqués dans la colonne 3 du Tableau II.

A. Technique de la réaction

On dépose sur du papier pour stilliréactions (Macheray, Nagel & Co N° 640 W) une goutte de solution à 0.1 % d'*o*-oxy-phénylfluorone et on laisse sécher à l'air à la température ordinaire. On y porte ensuite une goutte de la solution à analyser (rendue 1 *N* en HCl), puis une à deux gouttes de KF à 20 % et enfin deux ou trois gouttes de H_2SO_4 0.5 *N*. En présence de molybdène, on obtient une couleur rouge-carmin, tandis que les essais à blanc virent au jaune.

B. Sensibilité et spécificité

La limite de dilution est égale à: $D = 10^{-4.5}$ ($1 : 3.10^4$).

Dans les conditions indiquées la réaction est spécifique du Mo (VI). Le germanium provoque une coloration orange.

Bibliographie p. 428.

C. Influence des autres ions

Tous les ions figurant au Tableau II ont été essayés dans le rapport 10 à 1 de Mo et ne gênent pas. Seuls les ions oxydants Ce^{+4}, MnO_4^{-1} et CrO_4^{-2} détruisent le réactif et empêchent ainsi la réaction.

D. Influence des ions du groupe de H_2S donnant des thiosels

Ici nous avons pris des rapports de 100 à 1 de Mo. As, Sn, Te, Se, Ge et Cu ne gênent pas. Sb, dans le rapport 100/1, diminue la sensibilité à 1 : 10^4. La coloration brune, due à Au, gêne.

E. Réactifs employés

Ici nous avons pris des rapports de 100 à 1 de Mo.

As, Sn, Te, Ge et Cu ne gênent pas. Sb, dans le rapport 100/1, diminue la sensibilité à 1 ; 10^4. La coloration brune, due à Au, gêne.

2. KF à 20 % dans HCl 0.5 *N*. (La solution ne peut pas être alcaline, car des solutions alcalines provoquent également l'apparition d'une couleur rouge).

3. H_2SO_4 0.5 *N*.

TABLEAU II

L'ORTHO-OXY-PHÉNYLFLUORONE AVEC DES IONS DIVERS

No	Ion	Combinaison	1	2	3	4
1	Ag	$AgNO_3$	—	—	—	↓ jaune-blanc
2	Hg^{+1}	$Hg_2(NO_3)_2$	—	—	—	↓ jaune-blanc
	Hg^{+2}	$Hg(NO_3)_2$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
3	Cu	$Cu(NO_3)_2.2\,H_2O$	jaune	pourpre int.	jaune	indigo-violet
4	Pb	$Pb(NO_3)_2$	—	—	—	↓ jaune clair
5	Bi	$BiONO_3.H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	—
6	Cd	$Cd(NO_3)_2.4\,H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune
7	As^{+3}	As_2O_3	jaune	rose-orange	jaune	jaune
	As^{+5}	$H_4As_2O_7$	jaune	rose-orange	jaune	orange
8	Sb^{+3}	$SbCl_3$	rouge saumon	rose-orange	jaune	—
9	Sn^{+2}	$SnCl_2.2\,H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	—
	Sn^{+4}	$Sn(SO_4)_2$	orange	rose-orange	jaune	—
10	Au	$AuCl_3$	jaune	brun	l.brun	↓ noir
11	Ru	$RuCl_3$	brun	rose-orange	jaune	↓ brun foncé
12	Rh	$RhCl_3.4\,H_2O$	l.brun	rose-orange	jaune	jaune-orange
13	Pd	$PdCl_2$	jaune	rose-orange	jaune	rose (pas de ↓)
14	Os	OsO_4	jaune	rose-orange	jaune	jaune
15	Ir	$IrCl_3$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
16	Pt	$H_2PtCl_6.6\,H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	↓ K_2PtCl_6
17	Se^{+4}	H_2SeO_3	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
	Se^{+6}	Na_2SeO_4	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
18	Te^{+4}	H_2TeO_3	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
	Te^{+6}	Na_2TeO_4	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
19	Ge	GeO_2	rose-orange	rose-orange	orange	orange
20	Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\,H_2O$	rouge	rouge carmin	rouge	rouge saumon (pas de ↓)

Bibliographie p. 428.

No	Ion	Combinaison	1	2	3	4
21	W	$Na_2WO_4.2H_2O$	—	—	—	jaune-orange
22	V	NH_4VO_3	brun	l.rose brun	l.brun	jaune-orange
23	Nb	Nb_2O_5	—	—	—	—
24	Ta	Ta_2O_5	—	—	—	—
25	Al	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
26	Fe^{+2}	$Fe(SO_4).(NH_4)_2SO_4$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
	Fe^{+3}	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	brun	rose-orange	jaune	jaune-orange
27	Cr^{+3}	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	jaune gris	rose-orange	jaune	brun
	Cr^{+6}	K_2CrO_4	incolore	rose-orange	incolore	brun
28	U	$UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
31	Nd	$Nd(NO_3)_3.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
32	La	$La(NO_3)_3.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
33	Ce^{+3}	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
	Ce^{+4}	$Ce(SO_4)_2.4H_2O$	l.brun	l.rose brun	l.brun	—
36	Ti^{+3}	$TiCl_3$	mauve	incolore	incolore	—
	Ti^{+4}	$TiCl_4$	orange	rose-orange	jaune	—
37	Zr	$Zr(NO_3)_4$	orange	rose-orange	jaune	jaune-orange
39	Th	$Th(NO_3)_4.4H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
40	Be	BeO	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
41	Tl	$TlNO_3$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
43	Ga	Ga	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
44	In	In	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
45	Zn	$Zn(NO_3)_2$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
46	Mn^{+2}	$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
	Mn^{+7}	$KMnO_4$	violet	brun-violet	brun	incolore
48	Co	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	l.brun
49	Ni	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
51	Ba	$Ba(NO_3)_2$	jaune	rose-orange	jaune	jaune
52	Sr	$Sr(NO_3)_2$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
53	Ca	$CaCO_3$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
54	Mg	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
55	Li	LiCl	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
56	Na	NaCl	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
57	K	KNO_3	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
58	Rb	RbCl	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
59	Cs	CsCl	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange
60	NH_4	NH_4NO_3	jaune	rose-orange	jaune	jaune-orange

V. L'*o*-OXY-PHÉNYLFLUORONE COMME RÉACTIF DU Cu (II)

Nous avons vu dans quelles conditions le Cu (II) provoque sur papier à stilli-réaction avec l'*o*-oxy-phénylfluorone, en présence de KF, une coloration indigo-violette intense. Nous avons pu mettre à profit cette propriété pour en déduire une réaction spécifique de Cu^{+2}.

Nous avons déjà signalé que cette coloration ne se maintient pas en milieu acide; nous devrons donc, si nous voulons la maintenir, prendre comme point de départ des solutions neutres.

D'autre part, l'action du Mo donnant lieu, sur papier filtre, à une coloration

Bibliographie p. 428.

rouge brun ne se laisse pas masquer par addition d'eau oxygénée: une teinte légèrement rose subsiste.

Sur plaque à godets au contraire, l'eau oxygénée donne lieu il est vrai, en présence de Mo, à une coloration rose, mais non à un précipité, comme le fait le Cu. Un essai systématique nous a montré que le Co forme, dans les mêmes conditions, un précipité brun, pouvant prêter à confusion avec le Cu. L'action du Co peut être annihilée par addition de tartrate de potassium.

Le fait de neutraliser la solution à analyser a pour effet également d'éliminer un certain nombre d'ions.

A. Technique de la réaction: Sur plaque à godets

On y porte une goutte de la solution neutre à analyser, puis une goutte de solution de KF, puis une goutte d'un mélange de tartrate de potassium et d'eau oxygénée et finalement une goutte de réactif. Seul Cu^{+2} produit dans ces conditions, un précipité indigo, passant au violet à la longue. (Tableau II, 4).

B. Sensibilité et spécificité

La limite de dilution est égale à: $D = 10^{-4.5}$ ($1 : 3.10^4$).

Le Mo et le Pd donnent une couleur rouge, mais *pas de précipité.*

Le Pt donne les cristaux bien connus de K_2PtCl_6, qui ne sauraient prêter à confusion. L'or et le Ru donnent un précipité foncé.

C. Influence des autres ions

Les ions mentionnés dans la Tableau II ont été étudiés dans le rapport de 10 à 1 de Cu. Seuls Au et Ru gênent par suite de leur réduction à l'état métallique par l'eau oxygénée. On pourra d'ailleurs les éliminer ainsi au préalable.

Les ions Li et Mg nécessitent l'addition de la quantité double de KF en formant des complexes qui réduisent la concentration des ions F^{-1}.

Les ions oxydants détruisent le réactif et gênent par conséquent.

D. Influence des ions du groupe de H_2S donnant des thiosels solubles;

Par suite de la présence d'acide chlorhydrique dans KF, Ag, Hg_2^{+2}, Tl produisent des précipités qui ne pourraient prêter à confusion. Le Cd et le Pd, dans le rapport de 100 à 1 de Cu, ne gênent pas.

E. Réactifs employés

1. Solution à 0.1 % d'*o*-oxy-phénylfluorone dans l'alcool éthylique à 94 %. On ajoute ensuite deux ou trois gouttes de HCl 6 *N*.

2. 5 g de KF + 5 ml d'eau + 0.4 ml de HCl 6 *N*.

3. 5 g de tartrate de potassium dissous dans 20 ml de H_2O_2 à 10 %.

Bibliographie p. 428.

VI. CONCLUSION

1°. *Réaction du Mo.* Sur papier filtre.

L'*o*-oxy-phénylfluorone réagit, en milieu acide et en présence de KF, en donnant une *coloration* rouge-carmin avec Mo^{+6}. Cette tache rouge ne disparaît pas sous l'action de H_2SO_4 0.5 *N*, ce qui rend la réaction spécifique du Mo.

2°. *Réaction du Cu.* Sur plaque à godets.

L'*o*-oxy-phénylfluorone réagit, en milieu neutre et en présence de KF, en donnant un *précipité* indigo-violet avec Cu^{+2}. La coloration, due au Mo, peut être éliminée par H_2O_2. La précipitation éventuelle du Co est évitée par l'action de tartrate de potassium. La réaction devient ainsi spécifique du Cu (II).

RÉSUMÉ

Nous avons étendu nos recherches analytiques relatives à la méthyl- et à l'éthylfluorone à d'autres dérivés de la fluorone, parmi lesquels l'*o*-oxyphénylfluorone.

Ce composé constitue un excellent réactif du molybdène et la réaction peut être rendue spécifique de cet élément par une technique sur papier filtre. On élimine des colorations perturbatrices dues aux éléments As, Ge, V, Fe, Ti, Sn et Sb en faisant usage d'une solution de KF à 20 %. Dans ces conditions il n'y a plus que le cuivre qui gêne en donnant une coloration indigo-violette. En ajoutant de l'acide sulfurique 0.5 *N*, cette coloration due au cuivre disparaît, tandis que celle du molybdène se maintient. Cette réaction, devenue ainsi spécifique du molybdène, est gênée uniquement par la présence de substances oxydantes qui doivent être éliminées au préalable.

La coloration violette, due au cuivre, dont il vient d'être question, peut être utilisée pour la recherche du cuivre sur plaque à godets à condition de traiter par l'eau oxygénée qui transforme le Mo en permolybdate et en ajoutant du tartrate de potassium qui forme un complexe avec le cobalt. Dans ces conditions, seul le cuivre donne un précipité indigo-violet et il n'y a plus que les sels d'or et de ruthénium qui gênent, étant précipités à l'état métallique sous l'action de H_2O_2. En l'absence de ces métaux nobles (réduits par H_2O_2), la réaction peut être considérée comme spécifique de Cu^{+2}.

Le degré de dilution des réactions du Mo et du Cu est le même et égal à $D = 10^{-4.5}$.

SUMMARY

The authors have extended their analytical research on methyl- and ethylfluorone to other derivatives of fluorone, amongst these *o*-oxyphenylfluorone.

This compound is an excellent reagent for molybdenum and the reaction may be made specific for this element by a filter paper technique. The interfering colours due to the elements As, Fe, V, Ge, Ti, Sn, and Sb are eliminated by using a 20 % solution of KF. Under these conditions only copper interferes by giving an indigo-violet colour. By adding 0.5 *N* sulphuric acid this colour due to copper disappears, whilst that due to molybdenum is unchanged. This reaction, thus made specific for molybdenum, suffers interference only from the presence of oxidising agents which must be removed in a preliminary treatment.

The violet colour due to copper, mentioned above, can be used for the detection of copper on the drop plate by treating with hydrogen peroxide which transforms Mo into a permolybdate and adding potassium tartrate which forms a complex with cobalt. Under these conditions, only copper gives an indigo-violet precipitate and only salts of gold and ruthenium interfere.

Bibliographie p. 428.

being precipitated as the metal by the action of H_2O_2. In the absence of these two noble metals (reduced by H_2O_2) the reaction may be considered as specific for Cu^{+2}.

The limit of dilution of the reaction of Mo and Cu is the same and equal to $D = 10^{-4.5}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben unsere analytischen Untersuchungen über Methyl- und Aethylfluoron auf andere Fluoronderivate ausgedehnt, unter welchen sich das o-Oxyphenylfluoron befindet.

Diese Verbindung stellt ein ausgezeichnetes Reagenz auf Molybdän dar und die Reaktion kann durch eine Methode auf Filtrierpapier für dieses Element spezifisch gemacht werden. Man eliminiert störende Färbungen die von den Elementen As, Ge, V, Fe, Ti, Sn und Sb herrühren, durch Benutzung einer 20%-igen KF-Lösung. Unter diesen Umständen bleibt nur noch Kupfer, das durch Bildung einer indigovioletten Färbung stört. Durch Zufügung von 0.5 N Schwefelsäure verschwindet diese von Kupfer herrührende Färbung, während die Färbung des Molybdäns bestehen bleibt. Diese so spezifisch gewordene Reaktion auf Molybdän wird nur noch durch die Anwesenheit oxydierender Stoffe gestört, die vorher entfernt werden müssen.

Die von Kupfer stammende violette Färbung, von der jetzt die Rede sein soll, kann zum Nachweis von Kupfer auf der Tüpfelplatte benutzt werden, und zwar durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd, das Mo in Permolybdat umsetzt und durch Zufügen von Kaliumtartrat, das mit Kobalt einen Komplex bildet. Unter diesen Bedingungen gibt nurn och Kupfer einen indigo-violetten Niederschlag, und nur noch Gold und Ruthenium Salze stören, da sie durch H_2O_2 als Metalle niedergeschlagen werden. Bei Abwesenheit dieser Edelmetalle (die durch H_2O_2 reduziert werden) , kann die Reaktion als spezifisch für Cu^{+2} betrachtet werden.

Der Verdünnungsgrad für die Reaktionen auf Mo und Cu ist gleich und beträgt $D = 10^{-4,5}$.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. WENGER, R. DUCKERT ET CL. BLANCPAIN, *Microchimica Acta*, III (1938) 13.
[2] J. GILLIS, J. HOSTE ET A. CLAEYS, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 291.
[3] J. GILLIS, J. HOSTE ET A. CLAEYS, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 302.
[4] C. LIEBERMANN UND S. LINDENBAUM, *Ber.*, 37 (1904) 1177, 1731.

Reçu le 22 août 1947

REVIEW OF CHEMICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF PENICILLIN

by

R. R. GOODALL AND N. STRAFFORD

Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division Analytical Laboratories Manchester (England)

INTRODUCTION

According to the method of preparation, commercial penicillin may contain one or more of the chemical entities shown in the following table.

TABLE I

FORMULAE AND BIOLOGICAL ACTIVITY (*in vitro*) OF VARIOUS PENICILLINS

General Formula = $R\cdot CONH-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-S-\underset{|}{C}(CH_3)_2$ with $OC-\underset{|}{N}-\underset{|}{CH}\cdot COOH$

R	Name		Activity per mg (I.U.)	
	English	American	B. Subtilis	S. aureus
Δ^2-Pentenyl	I	F	970	1550
Benzyl	II	G	1667	1667
p-Hydroxybenzyl . . .	III	X	800	900
n-Heptyl	K	K	700	2300
—	IV	—	unknown	unknown
—	VI	—	,,	,,
—	VII	—	,,	,,

Remarks

a. Penicillin IV is not identical with penicillin K, as stated by some authors.
b. The activities given above are average values; variations can be expected according to the strain of organism used in different laboratories. References[1, 2].

It will be observed that each type of penicillin has the same ring structure, which is highly reactive at the ring–N–CO–link.

The therapeutic value of each type of penicillin varies more than might be expected from an inspection of the formulae, or of the *in vitro* tests. Penicillin K, for example, is less valuable clinically, because it is rapidly inactivated in the body. Penicillin III is said to be especially effective against gonorrhea[2].

References p. 436.

Thus, the analysis of penicillin, to be complete, must provide data not only on total activity against a particular organism, but also on what types of penicillin are present, and in what proportion.

If the analyst is concerned with the analytical evaluation of an established manufacture in which the strain of mould and the method of isolation of penicillin do not vary, his task will be simplified in that only occasionally will it be necessary to check the relative composition of the product, for this may be expected to vary very little from batch to batch.

In the following review the published methods have been classified according to whether they are intended (a) to differentiate between types of penicillin, or (b) to determine the total penicillin content of a given sample.

A. METHODS FOR SELECTIVE DETERMINATION OF ONE OR MORE PENICILLINS IN ADMIXTURE

A precipitation method for penicillin II is due to SHEEHAN, MADER, and CRAM[3]. N-ethyl piperidine in amyl acetate is added to an acetone-amyl acetate solution of the free penicillin at 0° C. The N-ethylpiperidine salt of penicillin II has a lower solubility than the corresponding salts of the other penicillins, and it can be isolated as a precipitate, dried *in vacuo* and weighed. Essentially quantitative recovery of penicillin II is claimed when the penicillin II content is over 50 % and the potency over 800 units/mg. In Ref. 4 (i) the total activity is also determined by ALICINO's method (see later) in order to calculate what proportion of the total activity is due to penicillin II.

The ultra-violet absorption spectra of penicillin II may be used as the basis of a selective determination in dealing with mixtures of penicillins which are free from impurities containing phenyl groups; compare PHILPOTTS, THAIN, and TWIGG[5], and Ref. 22. This restriction limits the application to fairly pure samples, for example those free from benzyl penicilloic acid or phenylacetic acid.

PAGE and ROBINSON[6] have suggested a colorimetric procedure for penicillin II in "purified" penicillin based on nitration of the phenyl group, reduction with zinc, diazotisation and coupling with N-(1-naphthyl)-ethylenediamine.

The application of partition methods to the study of penicillin has been particularly fruitful. Under suitable conditions each penicillin will distribute in a different ratio between a buffered aqueous, and a solvent phase. At p_H 6 the proportion of penicillin K in the solvent phase is higher than that of the other penicillins, with the penicillin III at the other end of the scale.

A method for penicillin K based on simple extraction with chloroform from aqueous p_H 6 buffer solution has been described[4(ii)]. The amount of "penicillin" in each layer is found by the iodometric method of ALICINO[20]. This method is apparently designed for mixtures of penicillins II and K. If it were applied to mixtures of unknown composition it would be necessary to know, independently,

References p. 436.

how many penicillins are present and also the distribution coefficient of each, before the amount of penicillin K could be calculated.

An analogous procedure for penicillin III, which is not extracted by chloroform from aqueous solution at p_H 2, is also described[4(iii)].

CRAIG's[7] work based on distribution between partly miscible solvents is now fairly well known. Broadly speaking, when one solute is put through a counter-current extraction machine, equivalent to processing in 20 or more tap-funnels, a graph can be derived showing the distribution of the solute throughout the series of "funnels". Ideally, the shape of the curve is a symmetrical peak (like the normal curve of distribution of error). If a mixture of two solutes, of different distribution characteristics, are treated in the same way the shape of the curve is altered. CRAIG has devised a special machine to facilitate the distribution, and has interpreted mathematically the results obtained from the study of relatively complex mixtures. He applied the technique to penicillin samples[8] of varying purity, and was able to show that one of the commercial products made by deep fermentation might be expected to contain at least seven types of penicillin. So far as the reviewers are aware the method is not proposed for routine analysis.

Although absorption chromatographic methods have been employed for separating penicillins[9], the partition-chromatographic method has been particularly successful. Partition-chromatography was initiated by MARTIN and SYNGE[10] for resolving mixtures of amino-acids. For application to penicillin mixtures, LEVI and collaborators[11] modified the technique by introducing strong phosphate buffer as the stationary phase in place of water. They were able to show at an early date that the products of tray culture contained at least five different substances with antibiotic activity, although no single one was isolated in the pure state by this technique alone. FISCHBACH, MUNDELL, and ELBE[12] applied this technique to the products from deep fermentation and established an analytical method for penicillin K, which they collected as the first fraction in the percolate from the silica-gel column, and which they determined by ALICINO's[20] iodometric method of assay.

The analytical methods so far mentioned are intended for the determination of one type of penicillin. A microchromatographic method, requiring only a few micrograms of active material for the simultaneous detection and approximate determination of several types of penicillin in a mixture is due to GOODALL and LEVI[13]. Each penicillin is resolved, due to distribution differences, when a spot of the mixture is developed chromatographically with ice-cold moisture-saturated ether (mobile phase), on a strip of damp filter-paper, previously impregnated with 30 % sodium phosphate buffer p_H 6.8 (stationary phase). The method is not entirely a chemical one, for the invisible and minute amounts of penicillin resolved on the paper are located and determined approximately as follows. The "developed" paper strip is pressed on the surface of a uniformly thick sheet of nutrient agar, previously innoculated with *B. subtilis* spores. After the "activity" has diffused out from the paper during 3 hours at 0° C, the agar sheet is incubated overnight.

References p. 436.

The paper then appears as the long axis of a series of elliptically shaped zones in which bacterial growth has been inhibited. The penicillins always travel down the strip in the same order (III, II, I, IV, and K from the origin). In examining the results from mixtures of several penicillins, the probable identity of the penicillin in each zone can be deduced by comparing where the zone is situated with reference to a known zone. Penicillin II is available in the pure state and can be added to the mixture as a "tracer", if identification is otherwise difficult. In establishing this method, fractions rich in penicillins I, II, and III were available for identification work, but pure samples of the other penicillins were not available, and the zones IV and K were labelled by analogy with the results reported by workers on silica-gel columns.

For determining by this method the relative proportions of each component in a mixture of penicillins, six replicate tests are made on each sample. The mean maximum transverse diameter of each zone is measured, and the arbitrary number of units of biological activity present in each zone is then calculated by reference to standards of penicillin II included on each agar plate.

For the developed zones:

1. max. diam. $= a' + b' \log$ (units in zone).

For the standards, which have not been developed chromatographically:

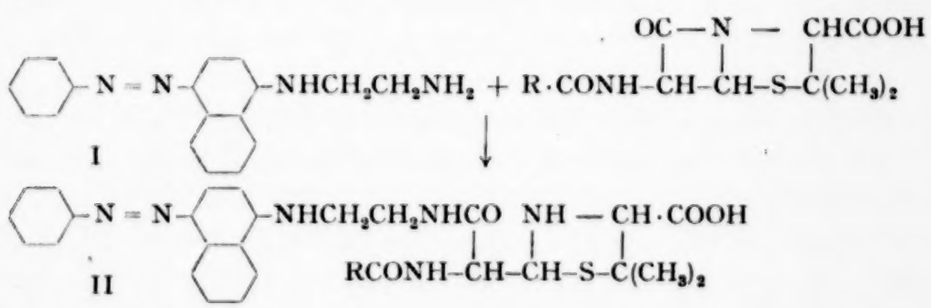
2. max. diam. $= a + b \log$ (units in zone).

For calculating relative proportions, it is not necessary to know a and a'.

b' is taken as equal to 1.2, as established by comparative tests on sets of developed and undeveloped spots of pure penicillin II.

B. METHODS FOR TOTAL PENICILLIN

J. V. SCUDI[14] applied the "benzylamine" type reaction of penicillin using the azo compound (I) = N-(1-naphthyl-4-azobenzene)-ethylenediamine as a method of attaching a chromophore to the penicillin molecule.



Penicillin salts are brought to p_H 2, buffered with a p_H 2 glycine buffer at 0–5° C, and the free penicillin extracted into chloroform. The extract is dried by shaking with anhydrous sodium sulphate and an aliquot of the dry solution is then added to an excess of the reagent (I) dissolved in benzene and containing acetic acid as

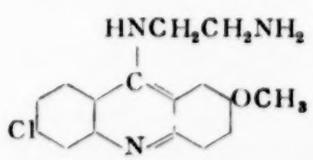
References p. 436.

catalyst. After reacting for 3 hours at room temperature, the product II, having a carboxyl group, can be separated from excess of I by extraction with dilute sodium hydroxide. To avoid losses it is necessary to retain the interfacial layer at each phase separation. The alkaline extract is washed with chloroform, acidified and transferred to butanol-benzene mixture. Acidic alcohol is added to this mixture and the percentage transmittance of the pink coloured solution measured in a photo-electric absorptiometer. The amount of penicillin is then calculated by comparing the results with those obtained from known dilutions of pure penicillin II.

In applying the SCUDI method to impure samples, a correction for reactive impurities can be determined, after destroying the reactivity of the penicillin by cold alkaline hydrolysis, or hydrolysis with penicillinase, to penicilloic acid (see below).

The reviewers' experience is that SCUDI's method is highly sensitive, but it is not easily operated. Further comments on the SCUDI technique will be found in a paper by ROBINSON[21] and in the C.P.S. progress reports[23]. In C.P.S. 367 it is shown that the penicillin salt can be dissolved in a mixture of acetone (95) and water (5) parts by volume. This avoids the preliminary extraction at p_H 2 specified in the original method, in order to bring the penicillin into solution in ether.

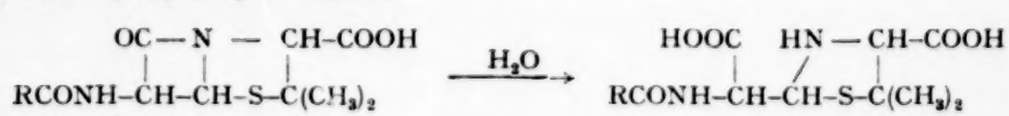
SCUDI and JELINECK[15] later published a fluorimetric method of higher sensitivity in connection with the determination of penicillin in animal fluids. The compound (I) is replaced by the acridine derivative



and this is caused to condense with the penicillin during one hour. The product is then worked up as before and the fluorescence measured photoelectrically.

Hydroxylamine and penicillin may be reacted, in a manner analogous to the "benzylamine" reaction of penicillin, to form a hydroxamic acid derivative. In Ref. 25 it is shown that the product obtained from sodium penicillin II salts of potency above 1000 u/mg will form a coloured complex with ferric chloride, and that the colour intensity can be correlated with the concentration of the penicillin. It is stated, however, that the technique could be considerably improved; for example as regards the stability of the colour and the tinctorial strength, which is not of a high order.

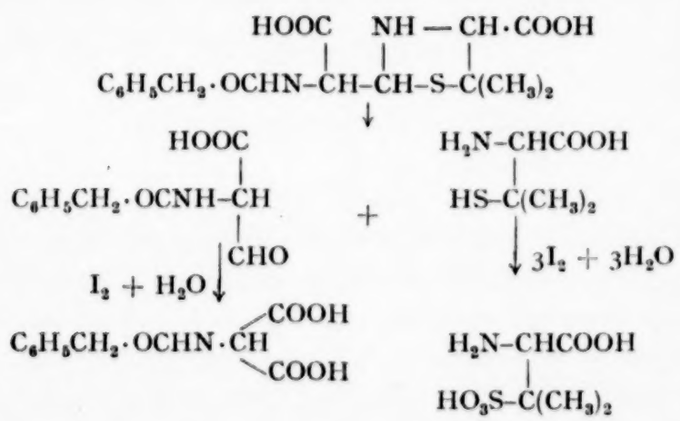
The following methods are based on the production and determination of penicilloic acid by hydrolytic fission.



References p. 436.

With enzymatic or cold dilute alkaline hydrolysis this degradation is relatively mild and it is not expected that impurities would give rise to carboxyl under such conditions. Hence some degree of selectivity can be expected.

MURTAUGH and LEVY[16] titrated electrometrically the amount of carboxy acidity produced on hydrolysis with penicillinase — possibly specific for penicillin. A micromanometric method using a WARBURG apparatus to determine the carbon dioxide liberated after treatment with sodium bicarbonate and penicillinase is due to HENRY and HOUSEWRIGHT[17]. Hydrolysis with a known amount of cold dilute alkali then electrometric determination of the amount of alkali used up, has also been employed[24]. These methods are restricted to samples of low buffering capacity. HERRIOT[18] described a rapid spectrophotometric method in which the U.V. absorption at 322 mμ is measured before and after heating for 15 minutes at 100° C in 0.3 m acetate buffer, p_H 4.6. The change is compared with that obtained from a penicillin II standard. ALLINSON[19] hydrolysed crystalline sodium penicillin II (3–9 γ) with acid, applied the ninhydrin colour reaction and correlated the colour, measured photoelectrically, to the penicillin taken. ALICINO[20], knowing that pure penicillin II does not react with iodine in aqueous solution, but that penicilloic acid takes up from 8–9 equivalents of iodine per mole, established an iodometric assay for penicillin II based on the change in iodine absorption before and after treating the sample with cold aqueous alkali. It is probable that the reactions include the following, but this has not been shown conclusively:



In practice more than 8 equivalents of iodine are consumed, and the reviewers have found that the actual amount depends on several arbitrary controllable factors such as reaction temperature, etc. However, under a prescribed set of conditions terminating in addition of excess of iodine (not critical if over about 25 % excess) well reproduced results are obtained. The test is easy to carry out, and the end-point to starch is sharp even with 0.01 N thiosulphate. The method is in general use for the examination of products rich in penicillin II. The double bond in the pentenyl side chain of penicillin I might lead to anomalies in the results from mixtures containing penicillins I and II, but ALICINO concludes that sodium

References p. 436.

penicillin I shows no reactivity of the side chain towards iodine under his prescribed conditions. So far as the reviewers are aware, no penicillin III has been available for study by the ALICINO technique. The p-hydroxybenzyl side chain might be quite reactive towards iodine.

Although penicillin itself is not reduced polarographically, it has been shown[26] that after it is degraded to penicillamine, the free mercapto group so produced will induce a highly sensitive catalytic step on polarographic reduction under strictly defined conditions. The technique might be useful for determining very small amounts of penicillin, but the application is limited to cases where interfering substances containing free or incipient mercapto groups are known to be absent, or can be separately determined.

In conclusion it is worth noting that the most promising of the above methods have been assessed as to their suitability (simplicity, accuracy etc.) for routine use by MUNDELL, FISCHBACH, and ELBE[2]. Results by the selected chemical methods have been compared against the corresponding biological assays (*S. aureus* plate method) using in the tests both commercial penicillin and crystalline penicillin II.

The standard deviations obtained (expressed as percentage deviation from the mean) using crystalline penicillin II were: penicillinase inactivation method[16], 1.5 %; modified iodometric method, 1.2 %, and *S. aureus* bioassay, 4.4 %.

For a recent short review and criticism of certain methods, mainly of type (B) above, see ROBINSON[21].

SUMMARY

The published methods for the analysis of penicillin are classified according to whether they are intended

a) to differentiate between types of penicillin, or

b) to determine the total penicillins present in a given sample.

The limitations of many of these methods are indicated, and those which are attractive for possible routine application are discussed in detail.

RÉSUMÉ

Les méthodes publiées pour l'analyse de la pénicilline sont classées de la façon suivante:

a) Différenciation des divers types de pénicilline.

b) Dosages de la pénicilline totale présente dans un échantillon donné.

Les limites d'utilisation de la plupart de ces méthodes sont indiquées et celles présentant un certain intérêt en vue de dosages éventuels en série sont exposées en détail.

ZUSAMMENFASSUNG

Die veröffentlichten Methoden zur Analyse des Penicillins können folgender Weise eingeteilt werden:

a) Unterscheidung der verschiedenen Penicillintypen;

b) Bestimmung des totalen Penicillingehalts in einem gegebenen Muster.

Die Beschränkungen vieler dieser Methoden werden angegeben. Diejenige welche möglicherweise für eventuelle Serienanalyse angewandt werden können, werden einer eingehenden Besprechung unterworfen.

References p. 436.

REFERENCES

1 W. H. SCHMIDT, G. E. WARD, and R. D. COGHILL, *J. Bact.*, 49 (1945) 411.
2 M. MUNDELL, H. FISCHBACH, and T. E. ELBE, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 35 (1946) 373.
3 J. C. SHEEHAN, W. H. MADER, and D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2407.
4 *United States Federal Register*, 11 (1946) (i) 13905; (ii) 13906, (iii) 12135.
5 A. R. PHILPOTTS, W. THAIN, and G. H. TWIGG, *Nature*, 159 (1947) 2407.
6 J. E. PAGE and F. A. ROBINSON, *Nature*, 158 (1946) 910.
7 L. C. CRAIG, *J. Biol. Chem.*, 155 (1944) 519.
8 L. C. CRAIG, G. H. HOOGEBOOM, F. H. CARPENTER, and V. DU VIGNEAUD, *ibid.*, 168 (1947) 655.
9 J. R. CATCH, A. H. COOK, and I. M. HEILBRON, *Nature*, 150 (1942) 634.
10 A. J. P. MARTIN and R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 35 (1941) 1358.
11 A. A. LEVI and S. J. TERJESEN, *British Pat.*, No. 569844.
12 H. FISCHBACH, M. MUNDELL, and T. E. ELBE, *Science*, 104 (1946) 84.
13 R. R. GOODALL and A. A. LEVI, *Nature*, 158 (1946) 675; *Analyst*, 72 (1947) 277.
14 J. V. SCUDI, *J. Biol. Chem.*, 164 (1946) 183.
15 J. V. SCUDI and V. C. JELINECK, *ibid.*, 164 (1946) 195.
16 J. J. MURTAUGH and G. B. LEVY, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1942.
17 R. J. HENRY and R. D. HOUSEWRIGHT, *J. Biol. Chem.*, 164 (1947) 559.
18 R. M. HERRIOT, *ibid.*, 164 (1946) 725.
19 M. J. C. ALLINSON, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 60 (1945) 293.
20 J. F. ALICINO, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 619.
21 F. A. ROBINSON, *Analyst*, 72 (1947) 274.
Progress Reports of the Committee for Penicillin Synthesis are available for inspection at the places listed in *Nature*, 159 (1947) 565. Those to which reference has been made are
22 C. P. S. No. 46.
23 C. P. S. Nos. 309, 332 and 367.
24 C. P. S. No. 602.
25 C. P. S. No. 261.
26 C. P. S. Nos. 203, 225 and 290.

Received September 5th, 1947

BOOK REVIEWS

Traité de chimie analytique qualitative minérale, by P. WENGER and R. DUCKERT, with the collaboration of Y. RUSCONI. Librairie de l'Université. Georg & Cie, Genève 1946.

The "Manuel de chimie analytique qualitative minérale" of P. WENGER and G. GUTZEIT, which appeared in 1933 has had in its time a considerable influence in analysis, by the introduction of spot test methods and by the clear and thorough account of the classical methods employed up to that date.

The new treatise by P. WENGER, R. DUCKERT and Y. RUSCONI is a complete revision and a considerable extension of the book of 1933. The descriptive part deals with the micro- and semi-micro-chemical methods as developed during the past fifteen years, as well as a new systematic method of analysis, based on the use of potassium ethylxanthate, as a reagent for separation, which allows the use of hydrogen sulphide to be avoided.

The theoretical section is interesting in that it introduces the electronic theory of acids and bases (LEWIS, SIDGWICK), associating it with the theory of transfer of electrons which is accepted as the basis of oxidation-reduction reactions. It is clear that chemistry has entered a phase in which the theories of acids and bases, restricted to water as solvent, have become inadequate (OSTWALD, ARRHENIUS), as well as those which are based on the proton (BRÖNSTED, LOWRY). It is important that chemists should agree to accept the more general and wider notions, which agree better with the modern conceptions of the intimate mechanism of chemical reactions, where, in brief, the valency electrons play the fundamental part (see also: W. LUDER and S. ZUFFANTI, "Electronic theory of acids and bases" J. Wiley and Sons, New York, 1946.

The theoretical part contains also important chapters on complexes, oxidation-reduction and phenomena of exaltation and of adsorption.

The descriptive part comprises the reactions of the cations and the anions of all the elements as well as tables of physical and chemical constants often used by analytical chemists. Thanks to the prominent part taken by the Geneva laboratory in editing the 2nd Report of the "International Commission on New Analytical Reactions and Reagents", this part consists of a selection of the reagents of proved value and well studied from the semi-quantitative point of view.

The practical part gives the preliminary tests and general procedure of the analysis by the classical hydrogen sulphide method, as well as the new potassium ethylxanthate method, also resulting from the work of the Geneva School. It is a pity, however, that the latter reagent is not odourless.

It is an excellent treatise for the teacher and the student and one which will be of the utmost value in analytical laboratories.

The text is well laid out; the paper and the printing are entirely praiseworthy.

J. GILLIS

Qualitative analysis by spot tests. Inorganic and Organic applications by FRITZ FEIGL. Third English edition, entirely revised and translated by R. E. OESPER Elsevier Publishing Company, Inc., New York–Amsterdam 1946.

The role of advance guard which FEIGL had played for 20 years in analytical chemistry is common knowledge. We are indebted to him for a host of spot tests and a completely new approach to reactions, methods and apparatus employed.

His "Laboratory manual of spot tests" which was published during the war, in 1943, in

New York (Academic Press, Inc.) is one of the best guides both for the student and for the skilled chemist, in all matters concerning the practical details of analysis by spot reactions.

There can be nothing but pleasure at the appearance of the new book announced here. In form and content it is a worthy successor to the previous editions, both German and English. From the point of view of inorganic, as well as of organic chemistry, the present edition supplies a number of items of information which are useful and very often novel.

It is unfortunate that the 2nd Report of the "International Commission on New Analytical Reactions and Reagents", published in Basle in 1945, has not been taken into consideration in this new edition.

We can warmly recommend Feigl's book, to all who are called upon to make use of analytical methods. They will observe that modern chemical analysis is in a state of evolution and that, if it is still an art, it is one which makes use of a thousand possibilities offered by scientific and rational chemical science.

The general plan is the same as that of the preceding editions; the text is very clear and the presentation makes it a treatise which it is a pleasure to consult.

J. GILLIS

Qualitatieve Chemische Analyse by C. J. VAN NIEUWENBURG, Professor in the Faculty of Technology, Delft (Netherlands). Second Edition. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappy N.V., Amsterdam 1947.

The book under review is in the Dutch language, by Professor VAN NIEUWENBURG of the Delft Technical High School. It can be compared with the well known manual: "A short manual of systematic qualitative analysis" by C. J. VAN NIEUWENBURG and G. DULFER, which appeared as a third edition in 1938 and of which there was a Spanish edition in 1934. The present treatise is a considerable extension of the "short manual" and supplies a complete outline of the systematic methods of analysis as they are taught to engineers and used by them in the Delft laboratory.

The first and second reports of the "International Commission on New Analytical Reactions and Reagents" have had a marked influence on the choice of reactions for the identification of ions which are here described, which is not surprising since Professor VAN NIEUWENBURG was one of the promoters of this commission and has been its president since its installation by the International Union of pure and applied Chemistry. Chapters II and III, which deal with the reactions of the most common ions, as well as chapter IV, which gives the analytical characteristics of certain rarer ions, afford a concise, but extremely clear, description of the best reactions of the elements in question.

Other chapters deserve special mention. In the first place the general introduction discusses the theoretical fundamentals of analysis: p_H, dissocation, solubility, complexes, oxidation-reduction, colloids. This exposition is limited to essentials, the object being, not to use analysis to understand them, but on the contrary to make use of them for analytical purposes.

Chapter IX deals with other systematic methods of analysis which have been recommended both for the cations and the anions and has a very considerable didactic and historic significance.

Chapter X is concerned with elementary organic analysis and reactions for the identification of certain functional groups of organic chemistry.

The whole affords an excellent insight into the most diverse methods of qualitative chemical analysis. The course explains the relative merits of the tests and thus constitutes a valuable guide to the student, who learns to choose the procedure which is the most adequate for the object which he desires to attain.

It is an excellent course of qualitative chemical analysis.

J. GILLIS

APPEL DE L'UNESCO

A la demande de l'UNESCO et d'accord avec l'Union Internationale de Chimie, le Bureau International des Etalons Physico-Chimiques de Bruxelles a accepté la tâche de constituer une collection de produits chimiques purs de toute nature (métaux, alliages, produits minéraux et organiques, plastiques, substances d'intérêt biologique, etc.) dans le but de mettre de petites quantités de ces échantillons à la disposition des laboratoires et des chercheurs isolés de tous les pays, pour leur permettre de contrôler la nature ou la pureté de leurs propres échantillons, ou pour tout autre travail de recherche.

Les frais généraux de conservation, de manipulation et de distribution des échantillons sont couverts par une subvention de l'UNESCO. Mais, pour constituer la collection, il a été décidé de lancer un appel aux Laboratoires et aux chimistes qui auraient préparé de telles substances à l'état de pureté suffisante, leur demandant de bien vouloir en déposer des échantillons dans le nouveau centre ainsi créé dans l'intérêt commun de tous les hommes de science; chaque échantillon devrait être accompagné d'une notice succincte indiquant son mode de préparation et de purification et ses principales constantes. Toutefois, on est instamment prié de n'envoyer aucun échantillon à Bruxelles sans s'être au préalable concerté avec la direction du Bureau International des Etalons Physico-Chimiques.

Il est des cas, où l'auteur, d'une recherche originale tient à conserver par devers lui l'échantillon de la substance qu'il a préparée; il peut cependant dans ce cas rendre encore service à ses collègues, en nous faisant connaître la nature et les constantes de la substance en question, de manière à nous permettre de dresser un fichier indiquant où l'on pourrait éventuellement se la procurer.

Il est bien entendu, que la nouvelle institution, d'un caractère purement scientifiquement, n'entend en aucune façon faire une concurrence quelconque à l'industrie chimique et que les produits faciles à se procurer par achat, ne sont pas de son ressort. Cependant, les laboratoires de recherches de la grande industrie chimique possèdent souvent des échantillons de substances rares, préparés pour leurs propres besoins en quantités limitées, et qui ne figurent par conséquent pas dans les catalogues des firmes industrielles et commerciales. Ces laboratoires pourraient rendre un grand service à la science en consentant à prendre leur part dans la réalisation du présent projet.

Nous espérons que cet appel trouvera un accueil favorable dans les milieux scientifiques du monde entier, et qu'ainsi se manifestera une fois de plus la solidarité internationale des hommes de science.

Pour des renseignements supplémentaires, prière de s'adresser à Monsieur le Professeur J. TIMMERMANS, Directeur du Bureau International des Etalons Physico-Chimiques, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue Franklin Roosevelt, Bruxelles, Belgique.

APPEAL BY UNESCO

At the request of UNESCO and in agreement with the International Union of Chemistry, the International Bureau of Physico-Chemical Specimens at Brussels has accepted the task of gathering together a collection of pure chemical products of all kinds (metals, alloys, mineral substances, organic products, plastics, and substances of biological interest etc.) with the aim of making small quantities of these specimens available to laboratories and individual workers of all countries in order to enable them to check the nature or purity of their own specimens or for other research purposes.

The general expenses of up-keep, of management and of distributing the specimens are covered by a grant from UNESCO. However, in order to gather the collection, it has been decided to make an appeal to laboratories and chemists who have already prepared such substances in a state of sufficient purity, asking them to be good enough to deposit specimens in the new centre thus created in the common interest of all scientific workers. Each specimen should be accompanied by a short notice indicating the method of preparation and of purifi-

cation and also its principal constants. At the same time, it is particularly asked that no specimen be sent to Brussels without previously informing the administration of the International Bureau of Physico-chemical Specimens.

In cases where the author of an original research is anxious to keep the specimen which he has prepared, he can still render an useful service to his colleagues by informing us of the nature and constants of the particular substance so as to allow us to make an index system showing where it is possible to obtain it.

It is to be understood that the new institution, with a purely scientific character, does not intend in any way whatsoever to compete with the chemical industry and products which are easily bought will not be obtainable from it. However, the research laboratories of the chemical industry often possess rare specimens, prepared for their own needs in limited quantities and which consequently, do not appear in the catalogues of industrial and commercial firms. These laboratories could render a great service to science in consenting to take their part in the realisation of this project.

We hope that this appeal will find a favourable reception in scientific circles of the whole world and that once more the international solidarity of men of science will thus show itself.

For other enquiries, apply to Professor J. TIMMERMANS, Directeur du Bureau International des Etalons Physico-Chimiques, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue Franklin Roosevelt, Bruxelles, Belgique.